www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 32, 1971, no. 5

Innovatie op het gebied van elektronische onderdelen

G. W. Rathenau

Onderstaand artikel bevat de tekst van een rede die prof. Rathenau op 12 oktober jl. te Washington heeft uitgesproken op de International Electronic Device Meeting van het Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE). Hoewel in deze rede verscheidene onderwerpen worden aangeroerd die in vorige nummers van ons tijdschrift reeds uitvoeriger zijn behandeld en andere waarover in de naaste toekomst artikelen zullen verschijnen, en hoewel ook een aantal van de algemene gezichtspunten die worden ontwikkeld zaken zijn die „iedereen eigenlijk wel weet", heeft de redactie gemeend deze rede toch te moeten opnemen. Niet alleen worden de vele aspecten van „device innovation" op een bijzonder verhelderende wijze in systeem gebracht, maar ook bevat de rede aan het slot opmerkingen over de maatschappelijke relevantie van elektronische systemen, over de eisen die de maatschappij van morgen eraan zal stellen en over de relatie tussen technische ontwikkeling en maatschappij in het algemeen, die de aandacht meer dan waard zijn.

„Devices" zijn onderdelen van systemen die ervoor gemaakt zijn om in de wereld een of andere nuttige functie te vervullen. Om nieuwe te ontwerpen en te construeren, die steeds beter zijn aangepast bij de functies die de maatschappij vraagt, mag geen wetenschappelijke of technologische mogelijkheid onbenut gelaten worden. Wie vanuit dit gezichtspunt een „device" gaat ontwerpen heeft zowel te maken met de maatschappij waarin hij leeft als met de wetenschappelijke kennis en de technische verworvenheden waarop hij kan steunen. Hoe zullen enerzijds de wetenschap en de technologie en anderzijds de maatschappij de toekomstige ontwikkeling beïnvloeden?

Ik wil eerst een blik werpen op wetenschap en technologie en trachten de huidige situatie te analyseren, ten einde daarin hoofdlijnen te ontdekken (*tabel I*). Daarna wil ik enige gedachten ontvouwen over maatschappelijke gezichtspunten.

Voor zover het gaat over elektromagnetische golven en vrije elektrische ladingen, zoals elektronen, steunen de fysische principes waarop de huidige elektronische schakelingselementen en andere onderdelen berusten, op werk van Faraday en Maxwell dat reeds meer dan honderd jaar oud is. Om iets over het gedrag van materialen te weten te komen kan men zich wenden tot de quantumtheorie van vaste stoffen, die thans, na veertig jaar, geheel volgroeid en betrouwbaar is geworden. Waar men met betrekking tot elektronische onderdelen met straling te maken heeft, is de theorie nauwelijks jonger. Men mag dus van ons verwachten dat we in hoofdlijnen weten op welke natuurkundige verschijnselen elektronische onderdelen gebaseerd kun-

Prof. dr. G. W. Rathenau, directeur van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Tabel I. Wetenschappelijke, technologische en maatschappelijke aspecten en mogelijkheden van innovatie op het gebied van elektronische onderdelen.

1. De basiswetenschappen zijn reeds geruime tijd geleden gefundeerd.
2. Er kunnen verborgen behoeften aan het licht gebracht worden.
3. Men kan ontdekken hoe langgewenste functies met behulp van bestaande kennis kunnen worden gerealiseerd.
4. Technologische vernieuwingen kunnen tot stand komen langs verschillende wegen, zoals
   - 4.1. Verbetering van de prestaties van een onderdeel, b.v. door
     - 4.1.1. Verbeteringen in het ontwerp.
     - 4.1.2. Grotere maatnauwkeurigheid.
     - 4.1.3. Betere materiaalbeheersing.
   - 4.2. Verbetering van het produktieprocédé.
5. Er kunnen nieuwe materialen ontwikkeld worden.
6. Men zou gebruik kunnen maken van extreme fysische condities.
7. Er kunnen nieuwe fysische verschijnselen gevonden worden.
8. Niet alle nieuw-gevonden technische mogelijkheden zijn economisch realiseerbaar of maatschappelijk even relevant.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

nen worden. Maar daaruit mag beslist niet geconcludeerd worden dat wetenschap en technologie voor vernieuwing op het gebied van elektronische onderdelen geen ruimte meer zouden laten. Ik zou thans willen uiteenzetten waar ik deze vernieuwing verwacht en daarbij gemakshalve voornamelijk uitgaan van voorbeelden uit ons eigen laboratorium. Ik hoop dat u deze gemakzucht niet zult aanzien voor ijdelheid.

Er bestaat een soort vernieuwing waarbij gangbare wetenschap en techniek gebruikt worden om te voldoen aan menselijke verlangens waarvan het bestaan pas kort geleden duidelijk is geworden. De verdienste schuilt hier in het onderkennen van de behoefte, en de uitvinding is geheel van maatschappelijke aard. Ik denk hier niet aan behoeften die naar voren zijn gekomen door de snelle veranderingen in onze maatschappij, maar aan behoeften die reeds geruime tijd bestonden doch niet werden onderkend. Een inmiddels reeds bejaard voorbeeld daarvan is het elektrische droogscheerapparaat, een meer recent voorbeeld is de cassetteopnemer voor beeld of geluid [1][*]. Het onderdeel „cassette" heeft enorm bijgedragen tot de populariseering van het opnemen van beeld of geluid. Iedereen kan, waar hij zich ook bevindt, een cassette in een bandopnemer aanbrengen. Voor deze vernieuwing was weinig wetenschappelijke kennis nodig, maar veeleer een juiste kijk op de menselijke onhandigheid. Door een aanhaling uit de literatuur enigszins naar eigen behoefte te veranderen, heeft een mijner vrienden en collega's een motto gegeven dat voor dit soort slim bedachte onderdelen karakteristiek is: „Het is niet zo belangrijk te weten wat niemand voorheen wist, maar om met dat wat algemeen bekend is dingen te doen die voorheen niemand gedaan heeft".

Bepaalde vernieuwingen van onderdelen berusten erop dat men ontdekt hoe langgewenste functies gerealiseerd kunnen worden met behulp van bestaande wetenschappelijke en technische kennis. Tot deze groep behoort de gyrator (*fig. 1*), waarvan de functie reeds in het begin van de jaren vijftig duidelijk wiskundig was beschreven [2]. Ook was de gyromagnetische resonantie reeds lang bekend, maar het verband tussen dit verschijnsel en de functie moest nog gelegd worden. Moderne elektronische schuifregisters reken ik tot dezelfde klasse van nieuwe dingen, waarbij de kwaliteit van het idee hoe ze te realiseren in principe van primair belang is, zelfs als er later nog heel wat wetenschappelijk en technologisch werk verzet moet worden. Een uitermate veelzijdig elektronisch onderdeel is het emmertjesgeheugen met variabele vertraging [3]. Essentieel voor de eenvoud ervan is het simpele feit dat niet de elektrische ladingen die het analoge signaal representeren met een vaste regelmaat worden doorgeschoven van ingang naar uitgang, maar dat een verschillading, verkregen door middel van een vaste hulpspanning, wordt doorgeschoven in de tegengestelde richting. Tot dezelfde categorie zou men ook de „bubble-geheugens" van de Bell-laboratoria kunnen rekenen [4]. Dit is om verschillende redenen een belangwekkend voorbeeld. Het briljante en eenvoudige idee is: schuif in een homogeen kristal informatie door in de vorm van goed vastliggende, plaatselijk aantoonbare hoeveelheden tegendraadse magnetisatie (*fig. 2*). Dit idee kon werkelijkheid worden door een verschijnsel toe te passen dat reeds tien jaar eerder, in het Philips-laboratorium, was waargenomen [5]. Op deze wijze worden nieuwe functies vervuld met wat reeds lang in de literatuur bekend is, al mag men de vernieuwing die het bubble-geheugen met zich meebrengt niet in alle opzichten op één lijn stellen met die van de gyrator. Daarvoor vereist de realisering te veel nieuwe technologie en is men op te veel onverwachte verschijnselen gestoten.

Dit leidt ons tot wat naar mijn mening thans het belangrijkste gebied is waar we, sprekend over vernieuwing, naar moeten kijken: de technologie.

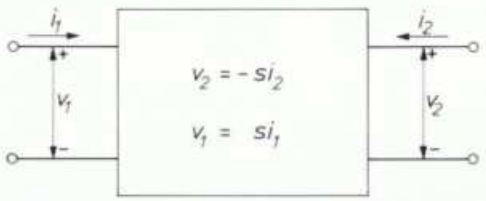

Fig. 1. De ideale gyrator is een netwerk met twee klemmenparen waarvan de ogenblikswaarden van de ingangs-en uitgangsstroom en -spanning, i_1 en v_1 resp. i_2 en v_2, voldoen aan de in het blok geschreven betrekkingen. Daar een dergelijk netwerk de reciprociteitseigenschap mist, kan men het niet realiseren met weerstanden, spoelen en condensatoren.

Op het gebied van technologische vernieuwing kan men, geloof ik, twee uitersten onderscheiden. Het ene leidt tot een verbetering van de eigenschappen van het produkt. Zo'n verbetering is voor de gebruiker direct zichtbaar: hij krijgt een beter apparaat. Het andere, niet minder belangrijke, soort vernieuwing heeft te maken met de verbetering van de produktiemethode. De daardoor bereikte lagere produktiekosten of geringere uitval zullen voor de gebruiker niet altijd zichtbaar zijn.

Sprekend over verbetering van de eigenschappen van een produkt moeten we beginnen met te bezien hoe men het ontwerp ervan kan verbeteren. Ik wil hier herinneren aan de bijna onbegrensde mogelijkheden die de computer heeft gebracht. Deze berekent en voorspelt bij voorbeeld de eigenschappen van zeer gecompliceerde geïntegreerde schakelingen, waardoor het mogelijk

[*] *De literatuuropgaven vindt men aan het eind van het artikel.*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

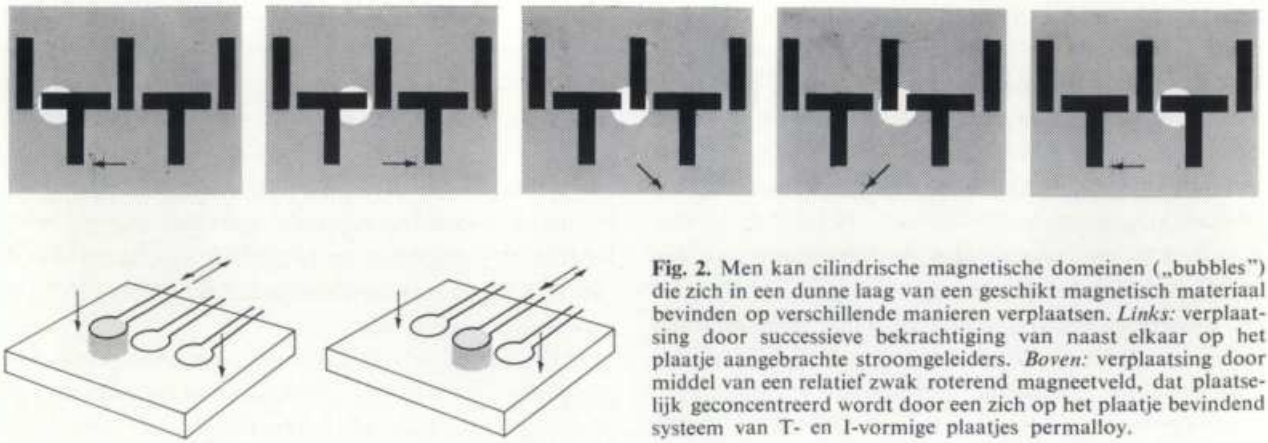

Fig. 2. Men kan cilindrische magnetische domeinen („bubbles") die zich in een dunne laag van een geschikt magnetisch materiaal bevinden op verschillende manieren verplaatsen. *Links:* verplaatsing door successieve bekrachtiging van naast elkaar op het plaatje aangebrachte stroomgeleiders. *Boven:* verplaatsing door middel van een relatief zwak roterend magneetveld, dat plaatselijk geconcentreerd wordt door een zich op het plaatje bevindend systeem van T- en I-vormige plaatjes permalloy.

is het ontwerp te optimaliseren. Ook tekent de computer de fotomaskers met een nauwkeurigheid die een mens niet kan bereiken [6]. Op deze wijze zorgt de computer voor steeds geraffineerder onderdelen voor computers die tot de volgende generaties behoren.

Een andere interessante toepassing van tekenen met micronprecisie met behulp van een computer is de fabricage van schermen voor onze index-weergeefbuis voor kleurentelevisie [7]. Om een goede kleurkwaliteit te verkrijgen, moeten de regelschakelingen een indexsignaal met een zeer constante frequentie ontvangen, hetgeen betekent dat het lijnenpatroon van de indexfosfor — en daarmee ook dat van de drie kleurfosforen — op het scherm zeer nauwkeurig moet worden aangebracht. Slechts met behulp van een door een computer gestuurde tekenmachine zijn we in staat deze patronen, die uit duizenden lijnen bestaan die slechts enkele microns breed zijn en waarvan de positie op één micron nauwkeurig moet vastliggen, met de vereiste precisie te maken.

Nauw verwant met het verkrijgen van betere eigenschappen van een produkt door tekenen met behulp van een computer is verbetering door gebruik van precisiegereedschap en door materiaalbeheersing die het bereiken van een zeer hoge geometrische precisie mogelijk maakt.

In ons laboratorium zijn draaibanken met luchtlagers in gebruik waarmee oppervlakken van optische kwaliteit kunnen worden gemaakt [8]. Veelbelovend voor dit soort vernieuwing zijn de vorderingen op het gebied van materiaalbewerking met behulp van een elektronenbundel [9]. Ionenimplantatie, ten slotte, leidt tot een belangrijke verbetering van de geometrische precisie van halfgeleidende schakelingselementen [10].

Met betrekking tot de rol die materialen kunnen spelen bij de verbetering van de geometrische precisie zou ik allereerst de fotografische materialen willen noemen die thans bij voorbeeld in gebruik komen voor het maken van fotomaskers en waarvan de korrelgrootte in de buurt van 10 nm ligt [11]. Men heeft op zulk materiaal de complete Encyclopædia Britannica gereproduceerd op een oppervlakte van 25 cm². Wordt deze reproduktie vergroot, dan ontstaat een goed leesbare tekst.

De recente uitvinding in ons laboratorium van een methode om de maskerende werking van dunne

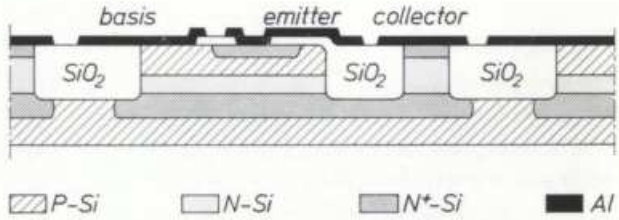

Fig. 3. Doorsnede van met de LOCOS-techniek gemaakte N^+PN-transistor in een geïntegreerde schakeling. De gangbare isolatiediffusie is hier vervangen door een dikke strook SiO_2, die direct aan de *P*-laag van de transistor grenst. De collector is met de contactzone verbonden door een begraven laag die onder een der dikke SiO_2-lagen doorloopt.

lagen siliciumnitride te gebruiken voor het maken van een oxidepatroon op silicium, leidt tot een belangrijke verbetering van de geometrische precisie van halfgeleidende schakelingselementen [12]. Wij hebben deze techniek de naam LOCOS gegeven, hetgeen betekent: „local oxidation of silicon". Anders dan bij de conventionele planaire techniek kan men de oxidepatronen in het siliciumsubstraat laten verzinken (*fig. 3*). Dit is niet alleen van belang voor MOS-schakelingen, waar een dikke oxidelaag vereist is voor het voorkomen van parasitaire effecten, maar maakt het ook mogelijk de gebruikelijke isolatiediffusie in bipolaire geïntegreerde schakelingen, althans gedeeltelijk, door oxide te vervangen. Daar het dikke oxidepatroon, dat met behulp van slechts één fotomasker gemaakt wordt, ook gebruikt wordt om de verschillende onderdelen van de schakeling die later gemaakt worden, op hun plaats te

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

brengen, luistert het in register brengen van de verschillende fotomaskers minder nauw. Bij gebruik van de LOCOS-techniek verkrijgt men een hogere pakkingsdichtheid en heeft de geïntegreerde schakeling betere eigenschappen. Men mag daarom verwachten dat deze techniek op grote schaal in de halfgeleiderindustrie zal worden toegepast.

Ook kan men stellen dat de introductie van een fysisch verschijnsel dat tot dan niet gebruikt was, tot een grotere geometrische precisie kan leiden. Men ziet dit bij voorbeeld bij de voeding van geïntegreerde schakelingen door plaatselijke injectie van ladingdragers, die kortgeleden in ons laboratorium is ontwikkeld [13]. Hierbij wordt aan de elementen van een geïntegreerde schakeling plaatselijk energie toegevoerd door ingebouwde fototransistors die van buiten af worden verlicht. Voor een logische schakeling betekent dit dat men enige transistors moet toevoegen, maar dat de voedingsleidingen achterwege kunnen blijven; men heeft alleen nog maar „logische" verbindingsleidingen nodig. Fototransistors zijn zeer geschikt voor de plaatselijke energievoorziening, daar hun uitgangsstroom een natuurlijke bovengrens vertoont. Er zijn dus voor de begrenzing van de stroom geen serieweerstanden nodig en de warmteontwikkeling op het kristalplaatje is zeer veel kleiner. Met deze wijze van voeding kunnen zeer hoge pakkingsdichtheden worden bereikt: men kan op 1 mm^2 gemakkelijk 100 logische elementen onderbrengen met een tussenruimte van 10 micron.

Het lijdt geen twijfel dat een betere beheersing van de chemische samenstelling van materialen van doorslaggevende betekenis is voor het verkrijgen van betere elektronische onderdelen. Analytische en preparatieve chemische methodes gaan gestadig vooruit. Wij moeten daarom blij zijn met de mogelijkheid gemakkelijk vacua van 10^{-11} torr te kunnen bereiken met in de handel verkrijgbare apparatuur. Bij deze druk kan men werken met schone oppervlakken en op reproduceerbare wijze opdampprocessen uitvoeren. Belangrijke bijdragen tot de materiaalbeheersing zijn ook geleverd door een betere beheersing van de microstructuur van materialen [14]. Door heet persen en vooral door continu heet persen van keramisch materiaal gedurende het sinteren kan de porositeit vrijwel volledig onderdrukt worden en wel bij een temperatuur die zó laag is dat de stof niet ontleedt. Het materiaal dat men aldus verkrijgt is tegelijkertijd homogeen en van hoge kwaliteit.

Na deze voorbeelden van de invloed van technologische vernieuwingen op de verbetering van het produkt zou ik nu willen overgaan tot de invloed van de technologie op de verbetering van de produktie, waarbij moet worden opgemerkt dat deze twee dikwijls enigszins samenhangen.

Ik heb de computer reeds genoemd als hulpmiddel bij het ontwerpen van elektronische onderdelen. Maar ook regelt en bestuurt de computer produktieprocessen, waardoor een steeds betere beheersing van de kwaliteit der produkten mogelijk wordt. Het zou mij niet verbazen wanneer verfijning en uitbreiding van produktiemethodes waarbij de computer gebruikt wordt, de belangrijkste verbetering op het gebied van de produktie zou zijn die de elektronische industrie in het komende decennium voortbrengt.

Ik kan mij nooit onttrekken aan science-fiction-achtige ideeën over nieuwe, revolutionaire ontwikkelingen op het gebied van produktiemethodes. De natuur zelf confronteert ons met voorbeelden van onnoemelijk gecompliceerde onderdelen, voor het dupliceren waarvan niets anders nodig is dan ze in een geschikt milieu te plaatsen. De specifieke werking van enzymen verzekert dat er steeds opnieuw exacte duplicaten van een gegeven patroon worden voortgebracht. Het is ongelooflijk dat de „uitval" daarbij nagenoeg nul is; naar schatting niet meer dan 1 op 10^{10}.

Hoewel vernieuwing op het gebied van materialen voor elektronische onderdelen thans dikwijls tot stand komt door betere beheersing van de samenstelling, door kleine veranderingen in de samenstelling, door betere beheersing van de microstructuur, kortom: door een betere technologie, mogen we niet vergeten dat er door het fundamentele onderzoek ook van tijd tot tijd nieuwe klassen van materialen in ons gezichtsveld verschijnen. Dikwijls heeft een representant van zo'n klasse van materialen reeds lang een bescheiden bestaan geleid in een leerboek.

In dit verband zou ik de aandacht willen vestigen op de groep metallische materialen van het type RT_5, waarin R een element is uit de groep der zeldzame aardmetalen en T een overgangsmetaal uit de ijzergroep. Deze stoffen zijn de laatste jaren in verscheidene laboratoria grondig bestudeerd. Van de stof $SmCo_5$ die hiertoe behoort, kan het meest effectieve materiaal voor permanente magneten gemaakt worden dat we thans hebben [15]; zie *fig. 4*. Maar ook absorbeert dit materiaal — alsmede enige andere die ermee verwant zijn — bij lage druk enorme hoeveelheden waterstof [16]. De uitzonderlijke magnetische en absorptie-eigenschappen hangen beide samen met de ongewone kristalstructuur.

Ook wil ik in dit verband de verschillende groepen vloeibare kristallen noemen, waarvan sommige leden kunnen fungeren als gevoelig materiaal in moderne apparatuur voor de zichtbaarmaking van gegevens, en wel doordat ze gevoelig zijn voor een aangelegde spanning [17]. Het is interessant en misschien veelbetekenend dat met deze materialen ook de *vloeistoffen* zich onder de elektronische materialen scharen, anders dan als glas of isolator.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Ik zou thans willen spreken over een in het oog springende bron van vernieuwing. Welke nieuwe mogelijkheden voor elektronische onderdelen doen zich voor wanneer we materialen gebruiken onder extreme condities, bij voorbeeld bij zeer lage temperaturen, in zeer sterke elektrische of magnetische velden of wanneer we ze ontwerpen aan uiterst korte spannings- of stroomstoten? En wat is er mogelijk wanneer we het gedrag van materialen bekijken met extreem gevoelige waarnemingsmethodes?

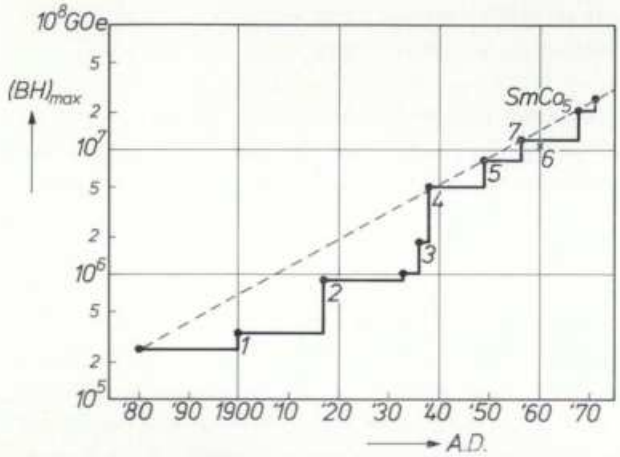

Fig. 4. Gedurende de laatste eeuw is de hoogst beschikbare waarde van $(BH)_{max}$ van materialen voor permanente magneten ongeveer 60× zo groot geworden. De laatste sprongen omhoog (1968 en 1971) zijn te danken aan de ontdekking van het $SmCo_5$. *1* wolfraamstaal; *2* kobaltstaal; *3* „Ticonal" II [*]; *4* „Ticonal" G; *5* „Ticonal" GG; *6* platinakobalt; *7* „Ticonal" XX.

[*] „Ticonal", gedeponeerd handelsmerk.

Het is opmerkelijk dat het aantal elektronische onderdelen waarvan de werking berust op het blootstellen van het desbetreffende materiaal aan extreme condities tot nu toe uiterst gering is. Dit geldt niet alleen voor de zogenaamde toonbankartikelen, maar evenzeer voor professionele apparatuur. Wijst dit er misschien op dat er niet genoeg geprobeerd is om betrouwbare uitvoeringsvormen te ontwerpen, die aan de gebruiker geen al te hoge eisen stellen?

In het bijzonder is er weinig gebruik gemaakt van de merkwaardige quantumeigenschappen die bij zeer lage temperatuur optreden. Zal het ideale diamagnetisme van supergeleidende materialen meer dan voorheen in elektronenlenzen gebruikt worden? En hoe staat het met de mogelijkheden die het Josephson-effect biedt voor het meten van veranderingen van slechts 10^{-10} gauss in een magneetveld van ca. 1 gauss? Toepassingen voor routineonderzoek in de industrie en in de medische diagnostiek zijn reeds voorgesteld. En hoe staat het met een dergelijk gebruik van Josephsondetectors voor straling bij intensiteiten die corresponderen met minder dan 10^{-15} watt?

Het komt mij voor dat ook de toepassing van de hoge elektrische veldsterkte in laserstraling nog niet in belangrijke mate in elektronische onderdelen is toegepast. Toch liggen er hier zeer ongewone mogelijkheden. Om daar een indruk van te geven zou ik de halfgeleidende fotografische plaat willen noemen waaraan thans in ons laboratorium onderzoek wordt verricht [18]. Met een laserbundel waarin een object is geplaatst en een hulpbundel wordt een holografisch interferentiepatroon gemaakt in een plaatje silicium. Wanneer de energie van de lichtquanta juist iets groter is dan de energie die nodig is om elektronen uit de valentieband naar de geleidingsband te brengen, wordt het optische interferentiepatroon omgezet in een corresponderend ruimtelijk patroon van elektronen en gaten. Met deze ongelijkmatige verdeling van vrije ladingdragers correspondeert een ruimtelijke variatie van de brekingsindex van het siliciumplaatje, die overeenstemt met het interferentiepatroon. Wanneer men nu de referentiebundel met behulp van een achter het siliciumplaatje geplaatste spiegel in zichzelf laat terugkeren, zal deze uit het hologram (ruimtelijk brekingsindexpatroon) een reëel beeld van het object reconstrueren (*fig. 5*). Door de snelle diffusie van ladingdragers in silicium is de

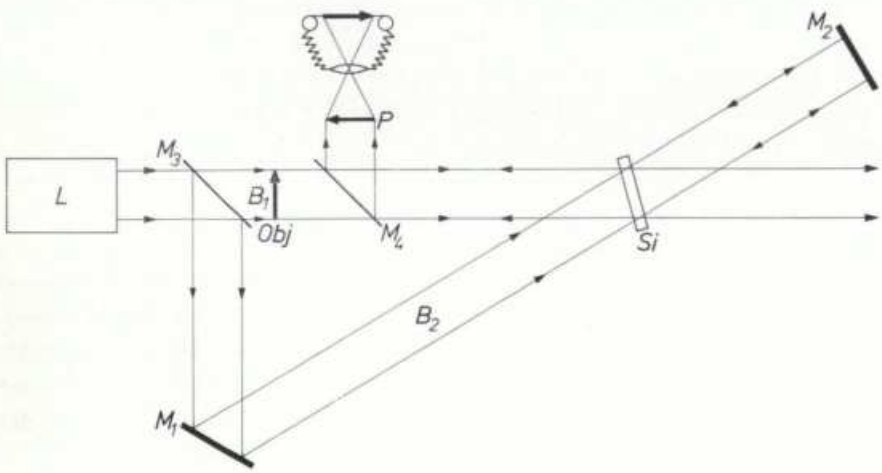

Fig. 5. Holografie waarbij het hologram bestaat uit een verdeling van vrije ladingdragers in een siliciumplaatje. *L* Nd-YAG-laser. $M_{1,2}$ spiegels. $M_{3,4}$ halfdoorlatende spiegels. *Si* siliciumplaatje. B_1 hoofdbundel. B_2 hulpbundel. *Obj* object. *P* reëel beeld, gevormd doordat een deel van het van M_2 terugkerende licht door het hologram in *Si* wordt afgebogen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

levensduur van het ladingspatroon slechts ongeveer 20 ns (*fig. 6*).

Door de opstelling enigszins te veranderen en niet met continu laserlicht te werken, kan men ook een „verschilbeeld" tevoorschijn roepen. Heeft men een object dat transparant is — een zg. fase-object — en dat snel varieert, b.v. een schokgolf in een gas, dan kan men door met een korte lichtflits te werken een beeld verkrijgen van de verandering die in het object is opgetreden tussen het tijdstip waarop de lichtflits het object de eerste maal passeerde — de situatie op dit ogenblik wordt in het siliciumplaatje holografisch vastgelegd — en het tijdstip waarop de terugkerende flits het object passeert. Is het object in die tijd niet veranderd, dan „neutraliseert" het object het holografisch verkregen beeld.

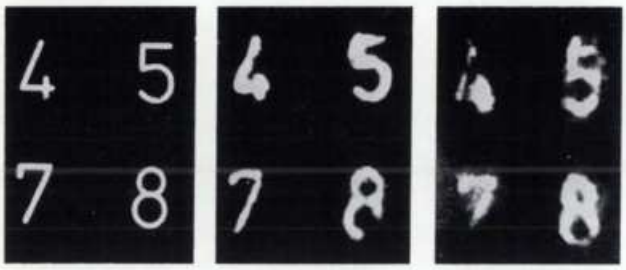

Fig. 6. Door de diffusie van de ladingdragers blijft een hologram in silicium slechts enkele tientallen ns bestaan. Links het object, daarnaast de na resp. 3 en 22 ns uit het hologram gereconstrueerde beelden.

In het voorgaande hebben we verscheidene bronnen besproken waaruit vernieuwing van elektronische onderdelen kan voortkomen; een zeer belangrijke daaronder was de technologie. Maar ik moet niet vergeten dat er ook nog nieuwe natuurkundige verschijnselen gevonden kunnen worden. Nu de vastestoffysica reeds zover ontwikkeld is, zullen dit in het algemeen effecten van hogere orde zijn. Dat betekent dat ze gewoonlijk klein zullen zijn en gemakkelijk door andere verstoord kunnen worden. Maar er zijn uitzonderingen.

Ik zou willen wijzen op een nieuw soort effect waaraan in ons laboratorium wordt gewerkt, het fotomagnetisch effect[19]. Dit is een effect waardoor licht de ferromagnetische eigenschappen van materialen verandert. Door het materiaal bloot te stellen aan straling waarvan de golflengte mag variëren van die van infrarood licht tot aan die van röntgenstraling, kan de coërcitieve veldsterkte drie maal zo groot gemaakt worden. Ook kan de rechthoekigheid van de hysteresislus verbeterd worden en kan een hoge permeabiliteit tot ongeveer 1 gereduceerd worden. Met deze effecten kan men in principe een patroon van magnetische permeabiliteit op een substraat „drukken". Helaas zijn de effecten tot nu toe alleen sterk genoeg bij lage temperatuur.

Laten wij thans nog eens samenvatten wat hierboven is gezegd over de beperkingen en de mogelijkheden van vernieuwing op het gebied van elektronische onderdelen. We moeten bedenken dat we spreken over een gebied dat zijn eerste bloei gehad heeft. Toch is er zeker nog ruimte, voor de intelligente ontdekking van een vergeten behoefte, voor de ingenieuze realisatie van een gewenste functie, voor bepaalde nieuwe materialen en voor nieuwe effecten in materialen onder extreme omstandigheden of, sporadisch, misschien onder normale. En zeker zal het in het komende decennium mogelijk zijn de eigenschappen en de wijze van produktie te verbeteren door verbeteringen in de technologie.

Het ziet ernaar uit dat de mogelijkheden voor vernieuwing van elektronische onderdelen heden ten dage niet zozeer beperkt worden door de natuurwetenschap en de technologie maar meer door de economie, de financieringsmogelijkheden en de wijze waarop de maatschappij ze waardeert. Natuurlijk is het duidelijk dat de produktiecapaciteit in de wereld zich aanzienlijk heeft uitgebreid. Het vereist nogal wat ondernemersmoed om, laten we zeggen, 100 miljoen dollar te investeren voor de massaproduktie van een nieuw elektronisch onderdeel als de concurrentie zwaar is en de markt bijna verzadigd. In het bijzonder is dit gevaarlijk wanneer de rente bijna 10% bedraagt. Ook is het riskant om kleine series van zeer geavanceerde onderdelen te ontwikkelen. Behalve wanneer een vaste order — bij voorbeeld van een regering — het risico wegneemt, is men in groot gevaar doordat de prijzen snel zullen eroderen. Hoewel de situatie in de wereld niet overal gelijk is, mag men toch wel stellen dat het een steeds dieper maatschappelijk inzicht en een groter economisch en financieel vernuft vereist om nieuwe technische mogelijkheden, waaronder elektronische onderdelen, ingang te doen vinden.

Onder deze omstandigheden doen de elektronicus en de natuurkundige die naar emplooi zoeken voor hun creativiteit er goed aan te bedenken dat men verbeteringen van bestaande oplossingen dikwijls moeilijk ingevoerd krijgt. Dit geldt vooral wanneer de bestaande oplossingen, die men wil verbeteren, bevredigend zijn. „Helaas", ben ik geneigd te zeggen, zijn veel oplossingen op elektronisch gebied reeds bijna volmaakt.

Wanneer ik zeg dat men moet oppassen met het vervolmaken van bevredigende subsystemen, dan is deze opmerking niet uitsluitend negatief bedoeld. Laten wij eens kijken naar het vliegtuig dat mij van Amsterdam naar Kennedy Airport brengt. Wat mij betreft behoeft dat niet sneller te gaan of meer comfort te bieden. De functie die ik vervuld wil zien is niet het gemakkelijke transport tussen startbanen in Amsterdam en New York, maar van mijn huis bij Eindhoven naar deze

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

vergaderzaal in Washington. Deze reis vereist door overstappen, in de rij staan, lopen en wachten zoveel extra tijd dat een afzonderlijke optimalisatie van de transatlantische vlucht niet veel nut heeft. Men moet hier de vraag stellen of de inrichting van het gehele transportsysteem niet herzien zou moeten worden, waarbij ook de stedebouwkundige planning niet buiten beschouwing zou mogen blijven. De moraal van dit verhaal is dat degene die aan elektronische onderdelen werkt, nauwkeurig moet nagaan welke functie deze vervullen in het gehele systeem.

In onze dichtbevolkte wereld vragen vele nieuwe functies op het gebied van communicatie, verkeer, onderwijs en gezondheid om vervulling. Zij vereisen beslist nieuwe apparatuur, die speciaal voor het desbetreffende doel is ontwikkeld. Het enige elektronische voorbeeld dat ik u in dit verband zou willen voorhouden is de SO_2-detector die in ons laboratorium is ontwikkeld. In de industriegebieden van ons land staan dergelijke detectors verspreid opgesteld en zij geven aan een centraal punt continu informatie door over de stand van de luchtverontreiniging, waarbij zij het maandenlang zonder onderhoud kunnen stellen[20]. Op deze wijze is het mogelijk dat de industrie in periodes van ernstige luchtvervuiling op advies van de regering maatregelen neemt. Dergelijke detector-computersystemen zijn thans in verscheidene landen in aanbouw. In ons laboratorium zijn thans continu werkende automatische systemen voor onderzoek van de luchtverontreiniging in ontwikkeling die ook andere verontreinigingen dan SO_2 meten, alsmede systemen voor onderzoek van waterverontreiniging.

Ik geloof dat het een goede zaak is dat de maatschappelijke relevantie van systemen waarin elektronische onderdelen worden toegepast, een voornaam punt van overweging is geworden, althans in de „rijke delen" van de wereld. Ik zou dan ook enkele woorden willen wijden aan de ernstigste maatschappelijke problemen waarmee wij worden geconfronteerd.

Men heeft erop gewezen dat er binnen afzienbare tijd op drastische wijze grenzen aan de economische groei zullen worden gesteld door de maatschappelijke behoeften die voortkomen uit de overbevolking, door allerlei soorten verontreiniging — waaronder warmte —, door uitputting van de minerale hulpbronnen enz. Onderzoekingen die in verscheidene landen zijn uitgevoerd [21] maken waarschijnlijk dat de mensheid binnen ongeveer 100 jaar grote catastrofes tegemoet gaat wanneer hiermee geen rekening wordt gehouden. Het is duidelijk dat internationale afspraken nodig zijn om tot effectieve maatregelen te komen. Er zal veel tijd verlopen voordat deze afspraken tot stand zijn gekomen, misschien wel tè veel tijd. Veel eerder zullen waarschijnlijk reeds eisen gesteld worden aan onze techniek, b.v. aan de normen voor elektronische apparaten. Er zullen een grotere betrouwbaarheid en een langere levensduur geëist worden, een beperking in het gebruik van schaarse materialen en het terugwinnen daarvan, zuinigheid in het energieverbruik, zowel bij de produktie als bij het gebruik van de apparaten, en een drastische beperking van het lawaai.

In verband met het voorgaande zou ik tot slot nog iets willen zeggen over de anti-technische, anti-wetenschappelijke, tegen het bestaande cultuurpatroon ingaande of zelfs anti-culturele houding die men tegenwoordig bij sommige intelligente jongeren aantreft. Natuurlijk is het juist dat de technische vooruitgang de voorwaarden geschapen heeft voor een voortdurende toeneming van de bevolking en voor een steeds grotere individuele consumptie. Daardoor zijn ongewenste situaties ontstaan, die wij het hoofd moeten bieden. Vanzelfsprekend houdt dit geen diskwalificatie in van wetenschap en techniek, maar meer van ons huidig vermogen om het gedrag van „systemen" van menselijke wezens te begrijpen en te voorspellen, alsmede van onze politieke bekwaamheid daaraan richting te geven. Natuurlijk is het in de vrije wereld moeilijk om prioriteiten vast te stellen, maar ik ben van mening en ik vind het verontrustend dat de anti-technische en anti-wetenschappelijke geluiden die men hoort niet voldoende worden weersproken, noch door kranten, noch door regeringen, noch door universiteiten. Is de wetenschappelijke wereld misschien verlamd door een slecht geweten wegens bestaand of denkbaar misbruik dat van zijn vindingen gemaakt kan worden? De komende jaren zullen ons een steeds grotere overbevolking doen zien en ons voor immense problemen stellen om zonder grote catastrofes een evenwichtstoestand te bereiken. Een voortdurende wetenschappelijke analyse, te zamen met technische maatregelen, zijn de voornaamste middelen die te onzer beschikking staan.

Ik ben van mening dat de omvang van de problemen niemand onverschillig mag laten. Er staat teveel op het spel dan dat iemand van ons zich mag verschuilen achter geïsoleerde wetenschappelijke en technische problemen. Wij hebben allen te maken met de loop die de dingen zullen nemen. Ik geloof dat wij ons goed bewust moeten zijn van wat Arnold Toynbee zegt in zijn „Study of History"[22]: „The nature of the breakdown of civilizations can be summed up in three points: a failure of creative power in the minority, an answering withdrawal of mimesis on the part of the majority and a consequent loss of social unity in the society as a whole"[*].

[*] Het is moeilijk om van dit citaat een even bondige vertaling te geven, daar termen als *creative minority*, *majority* en *mimesis* door Toynbee worden gebruikt voor het aanduiden van zeer bepaalde, door hem omschreven en in zijn beschouwingen gehanteerde begrippen. (*Red.*)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Literatuur

[1] Zie b.v. P. van der Lely en G. Missriegler, Geluidsbandcassettes, Philips techn. T. **31**, 79-94, 1970.

[2] B. D. H. Tellegen, Philips Res. Repts. **3**, 81, 1948. Zie ook Philips techn. T. **18**, 104, 1956.

[3] F. L. J. Sangster, Het „emmertjesgeheugen", een schuifregister voor analoge signalen, Philips techn. T. **31**, 97-111, 1970.

[4] A. H. Bobeck, R. F. Fischer, A. J. Perneski, J. P. Remeika en L. G. Van Uitert, IEEE Trans. **MAG-5**, 544, 1969.

[5] C. Kooy en U. Enz, Philips Res. Repts. **15**, 7, 1960. Zie ook C. Kooy, Philips techn. T. **19**, 371, 1957.

[6] Zie b.v. C. Niessen en H. E. J. Wulms, Philips techn. T. **30**, 29, 1969.

[7] Zie voor een beschrijving van de indexbuis o.a. E. F. de Haan en K. R. U. Weimer, Royal Telev. Soc. J. **11**, 278, 1967/68, G. J. Lubben, Onde électr. **48**, 918, 1968 en P. M. van den Avoort, Onde électr. **48**, 921, 1968. De gedachte die aan de inrichting van de buis ten grondslag ligt, vindt men ook kort geschetst op blz. 71 en 72 van Philips techn. T. **32** (1971, no. 3); binnenkort volgt een artikel dat geheel aan de indexbuis gewijd is.

[8] H. J. J. Kraakman en J. G. C. de Gast, Philips techn. T. **30**, 121, 1969. Zie ook Philips techn. T. **31** (1970), no. 5/6, blz. 132.

[9] Zie b.v. C. van Osenbruggen, Philips techn. T. **30**, 200, 1969.

[10] Zie b.v. J. M. Shannon, Philips techn. T. **31**, 278, 1970.

[11] Zie o.a. H. Jonker, L. K. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klostermann en E. J. Spiertz, J. photogr. Sci. **19**, 187, 1971 (no. 6). In de volgende jaargang van Philips technisch Tijdschrift zal een samenvattend artikel verschijnen over het in het Philips-laboratorium aan dergelijke onconventionele fotografische materialen verrichte onderzoek.

[12] J. A. Appels, H. Kalter en E. Kooi, Enige problemen uit de MOS-technologie, Philips techn. T. **31**, 234-246, 1970 (no. 7/8/9). E. Kooi en W. H. C. G. Verkuylen, LOCOS-techniek voor bipolaire transistors, Philips techn. T. **31**, 381, 1970 (no. 11/12). J. A. Appels e.a., Local oxidation of silicon and its application in semiconductor-device technology, Philips Res. Repts. **25**, 118-132, 1970 (no. 2). J. A. Appels en M. M. Paffen, Local oxidation of silicon; new technological aspects, Philips Res. Repts. **26**, 157-165, 1971 (no. 3). E. Kooi e.a., LOCOS devices, Philips Res. Repts. **26**, 166-180, 1971 (no. 3).

[13] Over dit onderwerp verschijnt binnenkort een artikel in Philips technisch Tijdschrift.

[14] Voor een overzicht zie G. H. Jonker en A. L. Stuijts, Philips techn. T. **32**, 89, 1971 (no. 4).

[15] K. H. J. Buschow, W. Luiten, P. A. Naastepad en F. F. Westendorp, Philips techn. T. **29**, 376, 1968.

[16] J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers en H. A. C. M. Bruning, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, Philips Res. Repts. **25**, 133-140, 1970.

[17] Zie voor een overzicht A. Saupe, Angew. Chemie **80**, 99, 1968 of E. A. Kosterin en I. G. Chistyakov, Soviet Phys. Crystall. **13**, 229, 1968.

[18] J. P. Woerdman, Formation of a transient free carrier hologram in silicon, Optics Comm. **2**, 212-214, 1970.

[19] Zie o.a. U. Enz en R. W. Teale, Fotomagnetische verschijnselen, Philips techn. T. **31**, 37-43, 1970.

[20] H. J. Brouwer, S. M. de Veer en H. Zeedijk, Het meetnet voor SO_2-concentraties in het Rijnmondgebied, Philips techn. T. **32**, 29-37, 1971 (no. 2).

[21] Zie b.v. Jay W. Forrester, World dynamics, Wright-Allen Press, Cambridge, Mass., U.S.A., 1971.

[22] Arnold J. Toynbee, A study of history, verkorte uitgave door D. C. Somervell, Oxford University Press, New York 1947, blz. 578.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Philips techn. T. 32, 125-131, 1971, no. 5

Snelle fosforen voor kleurentelevisie

A. Bril, G. Blasse, A. H. Gomes de Mesquita en J. A. de Poorter

Voor twee typen van buizen die beide worden toegepast op het gebied van de kleurentelevisie, nl. de katodestraalbuis voor de lichtstipaftaster en de indexweergeefbuis, zijn fosforen nodig waarvan de luminescentie uiterst snel in sterkte afneemt als de excitatie ophoudt. De tot voor kort beschikbare fosforen lieten in dit opzicht te wensen over. Onderzoek aan verbindingen waarin ionen van zeldzame aardmetalen voorkomen, heeft de laatste jaren een aantal zeer snelle fosforen opgeleverd, die alle het Ce^{3+}-ion als activator bevatten en waarvan de toepassing in de twee genoemde buizen een belangrijke verbetering betekent.

Inleiding

Meer nog dan bij zwart-wit televisie is men bij kleurentelevisie afhankelijk van het beschikbaar zijn van stoffen die bij beschieting met elektronen luminesceren, de zg. fosforen, en die daarbij aan een bepaald pakket van eisen voldoen. We denken hierbij niet alleen aan de stoffen met welker werking de kijker direct geconfronteerd wordt — de kleurfosforen van het beeldscherm, waarvan vooral het emissiespectrum belangrijk is — maar evenzeer aan fosforen waarvan de werking in eerste instantie aan de kijker verborgen blijft. Voor deze laatste fosforen, waarmee we ons in dit artikel willen bezighouden, geldt een zeer zware combinatie van eisen, waarvan de voornaamste is dat ze „snel" zijn.

Wanneer de excitatie van een fosfor beëindigd wordt, neemt de intensiteit I van de luminescentiestraling in veel gevallen exponentieel af met de tijd t:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}.$$

In deze uitdrukking is τ de uitsterftijd van de fosfor, dat is de tijd waarin na stopzetting van de excitatie de intensiteit van de luminescentiestraling afneemt tot 1/e maal de beginwaarde I_0.

De waarden van τ die men bij verschillende fosforen aantreft, lopen zeer sterk uiteen. Met Mn geactiveerd ZnF_2, bij voorbeeld, heeft een uitsterftijd van ca. 0,1 s, terwijl er organische fosforen bestaan met uitsterftijden van de orde van grootte van 10^{-8} s, dat is niet minder dan 10^7 maal zo klein.

Een voor de televisiepraktijk soms hinderlijk verschijnsel dat men bij vele fosforen aantreft, is het zg. *nalichten* (Engels: afterglow). Bij deze fosforen neemt de intensiteit van de luminescentie na stopzetten van de excitatie aanvankelijk wel op de zojuist beschreven wijze af, maar na het bereiken van een bepaalde intensiteit — soms slechts enkele procenten van de oorspronkelijke — gaat de afneming veel langzamer dan daarvoor.

Bij ons werk aan snelle fosforen hebben wij als maat voor het nalichten gewerkt met de fractie δ van de aanvankelijke luminescentie-intensiteit die 80 μs na het stopzetten van de excitatie nog over is. De excitatie geschiedde steeds met katodestralen, en wel gedurende 20 μs. Deze fractie δ noemen wij het *nalichtniveau*.

Nalichten wordt veroorzaakt doordat in het kristalrooster, behalve activators die voor de luminescentie verantwoordelijk zijn, ook andere verontreinigingen of roosterfouten aanwezig zijn, die kunnen optreden als vangplaatsen voor elektronen (zg. traps). Deze introduceren extra niveaus in het energieschema, waarin aangeslagen elektronen enige tijd kunnen verblijven voor ze naar de grondtoestand terugvallen. Er treedt dan lange tijd na de beëindiging van de excitatie nog luminescentie op.

De geschiktheid van een fosfor voor een bepaalde toepassing hangt behalve van het emissiespectrum, de uitsterftijd en het nalichtniveau natuurlijk ook af van het energierendement η, dat is de verhouding van het als luminescentiestraling uitgezonden vermogen tot het toegevoerde vermogen.

In dit artikel bespreken we een aantal kort geleden

Dr. A. Bril en J. A. de Poorter, medewerkers van Philips' Natuurkundig Laboratorium; prof. dr. G. Blasse, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, thans hoogleraar in de Chemie van de Vaste Stof aan de Rijksuniversiteit te Utrecht; dr. A. H. Gomes de Mesquita, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, thans medewerker van Philips' Afdeling Informatiesystemen en Automatie (I.S.A.).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door ons gevonden fosforen die toegepast worden in twee typen katodestraalbuizen waarvoor een korte uitsterftijd (kleiner dan 100 ns) gecombineerd met een zo hoog mogelijk energierendement absoluut noodzakelijk zijn.

De eerste toepassing betreft het luminescentiescherm in de katodestraalbuis van een lichtstipaftaster voor kleurentelevisie, waarmee televisiesignalen worden opgewekt voor het uitzenden van films en diapositieven. Het spectrum van de luminescentie moet hier het gehele zichtbare gebied bestrijken.

De tweede toepassing betreft de fosfor voor het produceren van het synchronisatiesignaal voor de elektronenbundel in een zg. indexweergeefbuis — eveneens voor kleurentelevisie — de zg. indexfosfor. Hier moet de luminescentie in het ultraviolet liggen, terwijl voorts het nalichtniveau zo laag mogelijk moet zijn. In beide soorten buizen is het niet mogelijk snelle organische fosforen te gebruiken, omdat die reeds bij de fabricage van de buis zouden ontleden door de daarbij optredende temperatuurverhoging.

De door ons gevonden snelle fosforen behoren tot een groep yttriumverbindingen die gedoteerd zijn met cerium (1 à 2 at.%) en waarbij de luminescentie veroorzaakt wordt door een elektronenovergang in een als activator fungerend Ce^{3+}-ion (zg. karakteristieke luminescentie [1]). Reeds een aantal jaren geleden is gevonden dat met Ce^{3+} geactiveerde fosforen zich kenmerken door een korte uitsterftijd en een gunstig rendement [2]. Daarom werd destijds een fosfor van dit type gekozen voor gebruik in de buis van de lichtstipaftaster voor zwart-wittelevisie. Het emissiespectrum van deze fosfor lag echter in het ultraviolette en blauwe deel van het spectrum, waardoor toepassing in lichtstipaftasters voor kleurentelevisie niet mogelijk was. Voor toepassing in de indexbuis was het nalichtniveau te hoog. Voor de lichtstipaftaster zijn nu twee fosforen gevonden waarvan de gezamenlijke emissiespectra nagenoeg het gehele zichtbare gebied omvatten — ze moeten dus ook gecombineerd worden gebruikt — en die daarbij uitstekend voldoen aan de overige eisen.

Voordat wij nu de nieuwe fosforen en hun toepassing op het gebied van de kleurentelevisie bespreken, zullen wij eerst ingaan op het mechanisme van de luminescentie in met Ce^{3+} geactiveerde fosforen.

Luminescentie van Ce^{3+}-fofsoren

Het element Ce, waarmee de hier te bespreken fosforen zijn geactiveerd, behoort in het periodiek systeem der elementen tot de zeldzame aardmetalen. Deze zijn hierdoor gekenmerkt dat in de elektronenwolk de 4f-groep van de N-schil niet volledig gevuld is, terwijl de daarbuiten gelegen 5s- en 5p-groep van de O-schil dat wèl zijn. Bij het Ce-atoom bevinden zich in de 4f-groep twee elektronen, bij het drievoudig positief geladen Ce^{3+}-ion één. De beide andere elektronen die in het ion ontbreken zijn de 6s-elektronen; *fig. 1*.

Dit ene 4f-elektron geeft aanleiding tot twee energieniveaus: het $^2F_{7/2}$-niveau (hiervoor zijn de quantumgetallen $S = 1/2$, $L = 3$, $J = 7/2$) en het $^2F_{5/2}$-niveau ($S = 1/2$, $L = 3$, $J = 5/2$). Deze twee niveaus, die een energieverschil hebben dat overeenkomt met 2000 cm^{-1}, corresponderen met de toestanden waarbij het baan- en spinimpulsmoment resp. parallel en antiparallel zijn gericht. Het 4f-elektron wordt van de omgeving afgeschermd door de elektronen in de O-schil.

De Ce^{3+}-fosforen emitteren straling wanneer een elektron dat door aanslag uit een 4f-toestand in een 5d-toestand is gekomen, weer terugkeert in de 4f-toetoestand. In tegenstelling met de 4f-baan bevindt de 5d-baan zich aan de buitenzijde van het ion en staat derhalve in veel sterkere mate bloot aan de invloed van het kristalrooster. Het elektrische veld van de omringende ionen, het zg. kristalveld, veroorzaakt een splitsing van het 5d-niveau in een aantal deelniveaus. Door de zg. Stokes-verschuiving van de emissie ten opzichte van de absorptie geven de overgangen van de 5d-toestand naar de 4f-toestand in het emissiespectrum geen scherpe lijn maar een band[3]. Ten gevolge van de zojuist genoemde splitsing van de 4f-toestand heeft de emissie een doubletkarakter, d.w.z. de banden bestaan uit twee elkaar overlappende deelbanden.

De sterkste emissie correspondeert met een overgang vanuit het laagste deelniveau van het 5d-niveau naar beide 4f-niveaus. In het algemeen ligt de emissie van Ce^{3+}-fosforen in het ultraviolet en het blauw. Wanneer de kristalveldsplitsing van het 5d-niveau echter zeer groot is, kan straling met een langere golflengte worden geëmitteerd. Dit is bij voorbeeld het geval met een der aanstonds te bespreken fosforen voor de lichtstipaftaster, waarvan de optische overgangen schematisch

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	—	—	2
Ce^{3+}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	**1**	2	6	—	—	—

Fig. 1. Elektronenconfiguratie van het Ce-atoom en het Ce^{3+}-ion. Bij de zeldzame aardmetalen, waartoe Ce behoort, zijn de 4f-niveaus niet alle bezet, hoewel de meer naar buiten gelegen 5s- en 5p-niveaus dat wel zijn.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

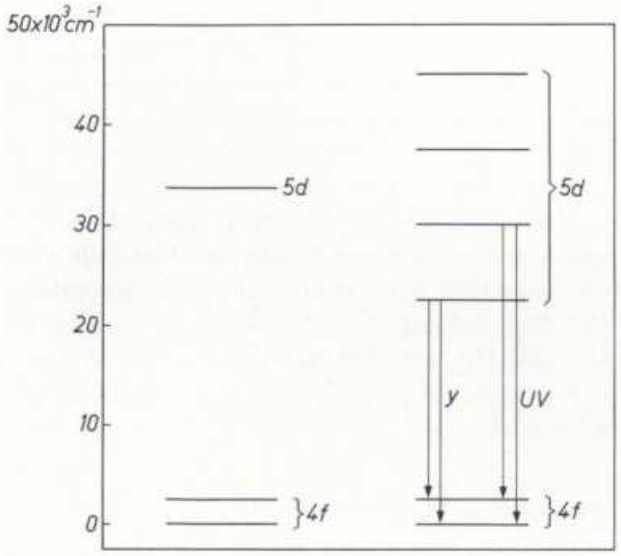

Fig. 2. Voorbeeld van de invloed die het kristalveld kan hebben op het energieschema, en daarmee op de emissie van Ce^{3+}-ionen. *Links:* de twee 4f-niveaus en het zwaartepunt van het 5d-niveau van het ongestoorde ion. Overgangen 5d-4f corresponderen hier met ultraviolette straling. *Rechts:* de Ce^{3+}-niveaus in een der fosforen voor de lichtstipaftaster voor kleurentelevisie. Door de invloed van het kristalveld is het 5d-niveau zo sterk gesplitst, dat overgangen van het laagstgelegen deelniveau naar de 4f-niveaus (pijlen *y*) corresponderen met emissie in het geelgroen. De UV-straling die eveneens door deze fosfor wordt geëmitteerd, is het gevolg van de met de pijlen *UV* aangeduide overgangen.

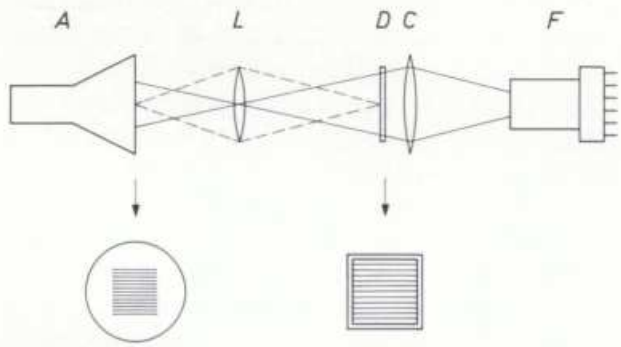

Fig. 3. Schema van de lichtstipaftaster voor zwart-wittelevisie. Op het scherm van de buis *A* wordt door de elektronenbundel een raster beschreven dat wordt afgebeeld op het diapositief (of de film) *D* met behulp van de lens *L*. Door middel van de condensorlens *C* wordt het doorvallende licht geconcentreerd op de fotokatode van de multiplicatorbuis *F*. Voor kleurentelevisie wordt het door *D* doorgelaten licht gesplitst in rode, groene en blauwe straling met voor elk van de drie kleuren een afzonderlijke fotomultiplicatorbuis.

zijn weergegeven in het niveauschema van *fig. 2*. In deze fosfor is de kristalveldsplitsing van het 5d-niveau zo groot, dat de kleur van de emissie van het laagste aangeslagen niveau zelfs geelgroen is [4]. Aangezien ook emissie kan optreden vanuit een hoger gelegen deelniveau, worden tevens emissiebanden gevonden in het ultraviolet.

In tegenstelling met de situatie bij de eveneens in fosforen veel gebruikte driewaardige ionen van de zeldzame aardmetalen Eu en Tb, waarvan de luminescentie berust op verboden overgangen, is de hierboven genoemde overgang 5d-4f van het Ce^{3+}-ion een toegestane overgang (elektrische dipoolovergang)[3]. Hieraan is het te danken dat de levensduur van de elektronen in de 5d-toestanden zeer kort is — in het laagste 5d-niveau 30-100 ns — en de luminescentie na het beëindigen van de excitatie in een zelfde korte tijd uitsterft.

Fosforen voor de lichtstipaftaster

Wij bespreken nu eerst de Ce^{3+}-fosforen voor de buis in de lichtstipaftaster. In *fig. 3* is nog eens schematisch weergegeven hoe een lichtstipaftaster voor zwart-wittelevisie werkt [5]. Op het vlakke scherm van een katodestraalbuis *A*, waarop de fosfor is aangebracht, wordt met behulp van een elektronenbundel een raster van constante intensiteit geschreven. Dit raster wordt op het object *D* (film, diapositief) afgebeeld, dat zo geheel wordt afgetast. De doorgelaten straling, die door film of dia in intensiteit gemoduleerd is, valt op de fotokatode van een fotomultiplicatorbuis *F*, welke een stroom levert die evenredig is met de intensiteit van het doorgelaten licht. Bij de lichtstipaftaster voor kleurentelevisie [6] wordt het door film of dia doorgelaten licht met behulp van kleursplitsende spiegels en lenzen gescheiden in rode, groene en blauwe straling, met voor elk van de drie kleuren een afzonderlijke fotomultiplicatorbuis.

Om de beeldonscherpte voldoende klein te houden, moet de uitsterftijd τ van de fosfor [7] ten hoogste van dezelfde orde van grootte zijn als de tijd waarin de elektronenbundel zich beweegt over een beeldelement ter grootte van de dwarsdoorsnede van de bundel zelf.

---

[1] Een beknopte behandeling van de karakteristieke luminescentie en een overzicht van de ontwikkelingen van de laatste jaren op dit gebied vindt men in G. Blasse en A. Bril, Karakteristieke luminescentie, Philips techn. T. **31**, 313-343, 1970.

[2] A. Bril en H. A. Klasens, Intrinsic efficiencies of phosphors under cathode-ray excitation, Philips Res. Repts. **7**, 401-420, 1952.
A. Bril en H. A. Klasens, New phosphors for flying-spot cathode-ray tubes, Philips Res. Repts. 7, 421-431, 1952. (Zie ook Philips techn. T. **14**, 378, 1952.)
A. L. Smith, Trans. Electrochem. Soc. **96**, 287, 1949.

[3] Zie hiervoor b.v. het aangehaalde artikel van Blasse en Bril [1] op blz. 325 en 326.

[4] Dit is eveneens het geval met de zeer onlangs gevonden Ce^{3+}-fosfor (Ca,Ce)S. Zie W. Lehmann, J. Electrochem. Soc. **118**, 1164, 1971 (no. 7).

[5] Voor een uitvoeriger beschrijving zie men b.v. F. H. J. van der Poel en J. J. P. Valeton, De lichtstipaftaster, Philips techn. T. **15**, 217-228, 1953.

[6] Zie b.v. H. van Ginkel, Lichtstipaftasters voor kleurentelevisie, Philips techn. T. **21**, 251-268, 1959.

[7] De uitsterftijd (Engels: decay time) werd in de aangehaalde artikelen [5] [6] de nalichttijd genoemd. Wij kozen de benaming uitsterftijd, ter onderscheiding van de soms na lange tijd nog aanwezige en zeer langzaam afnemende zwakke straling, die met de term nalichten (Engels: afterglow) wordt aangeduid.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Men kan hieruit afleiden dat τ dan niet veel groter mag zijn dan ongeveer 50 ns.

Voorts moet voor een gunstige signaal-ruisverhouding het quotiënt $1/(\eta/\tau)$ zo groot mogelijk zijn. Dat is de reden waarom, naast een kleine waarde van τ, ook een grote waarde van het *energierendement* η vereist is.

Zoals reeds werd opgemerkt, moet de fosfor in een lichtstipaftaster voor kleurentelevisiesignalen ook nog voldoen aan de eis dat het *emissiespectrum* het gehele zichtbare gebied bestrijkt.

In het verleden heeft men meestal gebruik gemaakt van groen-luminescerend ZnO. Daar de emissieband van deze fosfor zeer breed is, kunnen hiermee behalve een groen, ook een rood en een blauw signaal worden verkregen. De uitsterftijd van deze fosfor is echter 1 µs, hetgeen te lang is. Zoals in de aangehaalde artikelen [5][6] is vermeld, kan het effect van de te lange uitsterftijd weliswaar gecompenseerd worden met een elektronische schakeling, maar dit gaat ten koste van de signaal-ruisverhouding.

De voornaamste van de twee nieuwe snelle Ce^{3+}-fosforen voor de lichtstipaftaster [8] is het granaat $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$.

De uitsterftijd van de luminescentie bedraagt bij deze Ce^{3+}-fosfor 70 ns, wat dus een aanzienlijke verbetering betekent ten opzichte van de ZnO-fosfor. Bovendien is het energierendement iets hoger. Het voor de lichtstipaftaster belangrijke deel van het emissiespectrum van de nieuwe fosfor (*fig. 4*) omvat een groot deel van het zichtbare gebied; het strekt zich uit van ongeveer 450 nm tot voorbij 700 nm, terwijl het maximum bij 550 nm ligt. Het spectrum bevat veel meer rode straling dan het spectrum van de ZnO-fosfor. Ook dit betekent een verbetering, aangezien de gevoeligheid van fotomultiplicatorbuizen in het algemeen naar grotere golflengten sterk afneemt, zoals fig. 4 eveneens laat zien. Het volledige spectrum is weergegeven in *fig. 5*.

In het emissiespectrum van $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ ontbreekt het blauw, zodat deze fosfor voor gebruik in de lichtstipaftaster gecombineerd moet worden met een blauw luminescerende fosfor, die uiteraard eveneens een korte uitsterftijd moet hebben. Bijzonder geschikt hiervoor is een met 2% Ce geactiveerde verbinding uit het systeem Y_2O_3-SiO_2 [9] [10], namelijk $(Y,Ce)_2SiO_5$. Het emissiespectrum van deze nieuwe fosfor, dat is weergegeven in *fig. 6*, heeft een maximum bij 415 nm. De uitsterftijd is slechts 30 ns, terwijl het rendement 6% bedraagt.

In *tabel I* zijn de waarden van het energierendement, de uitsterftijd, het nalichtniveau en de plaats van het maximum in het emissiespectrum λ_{max} voor de twee Ce^{3+}-fosforen samengevat en worden ze vergeleken met die van de voorheen gebruikte ZnO-fosfor.

Buizen met een combinatie van $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ en $(Y,Ce)_2SiO_5$ als luminescerend scherm zijn sedert enige tijd in de handel (Philips Q13-110 GU) en worden thans met succes in de praktijk toegepast. De bij het ZnO t.g.v. de lange uitsterftijd vereiste compensatieschakeling kan bij deze buizen achterwege blijven. De bereikbare signaal-ruisverhouding is daardoor aanzienlijk groter dan bij de ZnO-buizen. Eventuele elektronische compensatie van het effect van de constante achtergrondstraling die veroorzaakt wordt doordat $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ enigszins nalicht, veroorzaakt géén noemenswaardige vermindering van de signaal-ruisverhouding.

Fosforen voor de indexweergeefbuis

Alvorens de snelle Ce^{3+}-fosforen te bespreken die ontwikkeld zijn voor de indexweergeefbuis voor kleurentelevisie, een enkel woord over de bouw van deze buis, die een onderdeel is van een weergeefsysteem dat zich nog in een experimenteel stadium bevindt [11].

Het belangrijkste verschil met de gebruikelijke schaduwmaskerbuis is hierin gelegen dat in de indexbuis de rode, groene en blauwe fosforelementen *achtereenvolgens* geëxciteerd worden door een elektronenbundel die geleverd wordt door *één* elektronenkanon, terwijl deze excitatie in de schaduwmaskerbuis *simultaan* plaatsvindt door drie afzonderlijke elektronenkanonnen.

Het scherm van de indexweergeefbuis bestaat uit 400 groepen van drie verticale, onderling gespatieerde fosforlijnen waarvan er in iedere groep één rood, één groen en één blauw luminesceert en die aan de binnenzijde zijn bedekt met een dun aluminiumfoelie. Het scherm wordt door de elektronenbundel afgetast volgens een raster van horizontale lijnen. Om nu te zorgen dat het elektronenkanon op ieder moment bestuurd wordt door het signaal voor de juiste kleur, wordt een controle-signaal gegenereerd, dat via een elektronische schakeling aan het elektronenkanon wordt toegevoerd. Dit controlesignaal, het zg. indexsignaal, wordt verkregen met behulp van de zogenaamde indexlijnen. Dit zijn ultraviolet emitterende fosforlijnen die op regelmatige afstand van elkaar in de tussenruimte van de andere

Tabel I. Het energierendement η, de uitsterftijd τ, het nalichtniveau δ (80 µs na onderbreking van de excitatie), en de golflengte λ_{max} waarbij de emissie maximaal is, van nieuwe snelle fosforen voor toepassing in de katodestraalbuis van de lichtstipaftaster voor kleurentelevisie. Ter vergelijking zijn ook de desbetreffende grootheden voor de voorheen gebruikte ZnO-fosfor gegeven. De gegeven waarden zijn gemeten bij excitatie met katodestralen.

fosfor	η (%)	τ (ns)	δ (%)	λ_{max}(nm)
$(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$	4	70	6	550
$(Y,Ce)_2SiO_5$	6	30	0.1	415
ZnO	2,5	1000	-	505

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

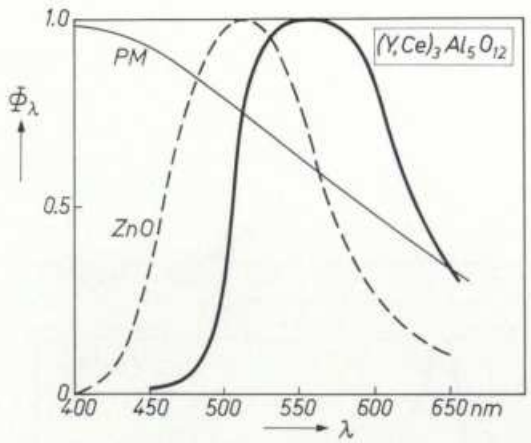

Fig. 4. Het voor de praktijk van belang zijnde deel van het emissiespectrum van de nieuwe, snelle, geelgroen luminescerende fosfor voor toepassing in de katodestraalbuis van een lichtstipaftaster voor kleurentelevisie, $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$. Als functie van de golflengte λ is uitgezet het relatieve spectrale stralingsvermogen Φ_λ, zoals dat gevonden wordt bij excitatie met katodestralen. De zwakke UV-emissie is in deze figuur weggelaten (zie hiervoor fig. 5). Ter vergelijking is ook het emissiespectrum van het vroeger gebruikte groen luminescerende ZnO getekend (streeplijn). De rechte *PM* geeft de spectrale gevoeligheid van een fotomultiplicatorbuis S20 (in willekeurige eenheden). De maxima in de emissiespectra zijn gelijk aan 1 gesteld.

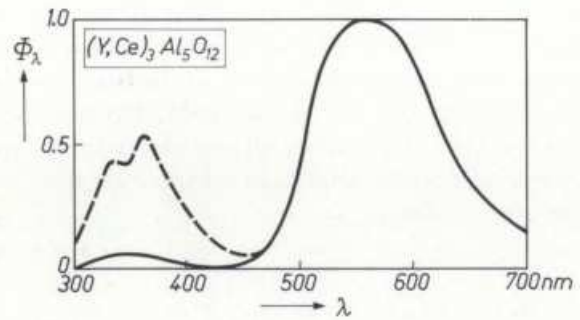

Fig. 5. Het volledige emissiespectrum van $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$. De getrokken lijn geeft de emissie weer bij excitatie met katodestralen. De streeplijn is het spectrum bij excitatie met ultraviolette straling met een golflengte van 253,7 nm. De streeplijn en de getrokken lijn vallen in het zichtbare gebied samen. Er zijn duidelijk twee emissiebanden te onderscheiden, in overeenstemming met het niveauschema in fig. 2. Behalve de geelgroene emissie (fig. 4) is er ook nog een ultraviolette emissieband. De splitsing van de UV-band is een gevolg van het doubletkarakter van het 4f-niveau. In de geelgroene band treedt deze ook op als de temperatuur lager is dan ca. 100 K. Het maximum in het spectrum is weer gelijk aan 1 gesteld.

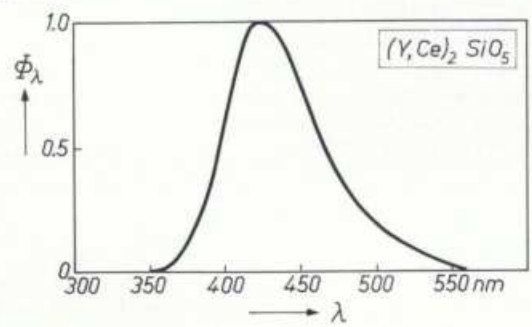

Fig. 6. Emissiespectrum bij katodestraalexcitatie van $Y_{1,98}Ce_{0,02}SiO_5$. Deze blauw luminescerende fosfor wordt in combinatie met $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ gebruikt in de katodestraalbuis voor de lichtstipaftaster voor kleurentelevisie, omdat de laatstgenoemde fosfor relatief weinig blauw licht emitteert.

lijnen op de achterzijde van het aluminiumfoelie zijn aangebracht en waarvan de straling dus naar achteren valt. Wanneer de elektronenbundel een indexlijn passeert, emitteert deze een UV-flits, welke via een venster in de buiswand op een fotomultiplicatorbuis valt, die zich buiten de weergeefbuis bevindt en die het indexsignaal produceert. Om te voorkomen dat het indexsignaal in de zeer donkere partijen van het beeld te zwak zou zijn, is het weergeefsysteem zo ingericht dat de bundelstroom nooit beneden een zeker minimum kan dalen, de zg. donkerstroom.

Zoals gezegd, zijn de door ons ontwikkelde Ce^{3+}-fosforen bestemd voor de indexlijnen. Indexfosforen moeten uiterst snel zijn, omdat men slechts duidelijk gescheiden indexsignalen verkrijgt als de uitsterftijd ten hoogste van de orde van grootte is van de tijd waarin de elektronenbundel een indexlijn passeert. Deze tijd bedraagt 80 ns als de brandvlek de grootst toelaatbare diameter heeft en 20 ns als de brandvlek oneindig scherp is. Globaal kan men rekenen met 50 ns.

Een indexfosfor mag niet lang *nalichten* omdat bij een te hoog nalichtniveau de fotomultiplicatorbuis voortdurend straling van het gehele scherm ontvangt, zodat een vrij sterke, constante fotostroom ontstaat. De hiermee gepaard gaande ruis kan zo sterk zijn dat het indexsignaal er niet bovenuit komt. Daardoor is het ook niet mogelijk om voor deze achtergrond te compenseren.

De fosfor moet voorts een hoog rendement hebben, omdat ook in de donkere partijen van het beeld, waar de exciterende elektronenbundel de minimumwaarde heeft, een indexsignaal van voldoende sterkte aanwezig moet zijn. Zou het rendement van de indexfosfor laag zijn, dan zou er met een zo sterke donkerstroom gewerkt moeten worden dat de kleurfosforen te sterk geëxciteerd zouden worden en men een minder goed beeldcontrast zou krijgen.

Het *emissiespectrum* van de indexfosfor moet liggen in het golflengtegebied tussen ongeveer 340 en 400 nm,

[8] G. Blasse en A. Bril, A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}, Appl. Phys. Letters **11**, 53-55, 1967.
G. Blasse en A. Bril, Investigation of some Ce^{3+}-activated phosphors, J. chem. Phys. **47**, 5139-5145, 1967.
G. Blasse, Influence of crystal structure on luminescence, Mat. Res. Bull. **3**, 807-815, 1968.

[9] A. H. Gomes de Mesquita en A. Bril, Preparation and cathodoluminescence of Ce^{3+}-activated yttrium silicates and some isostructural compounds, Mat. Res. Bull. **4**, 643-650, 1969.

[10] A. H. Gomes de Mesquita en A. Bril, The afterglow of some old and new Ce^{3+}-activated phosphors, J. Electrochem. Soc. **116**, 871, 1969.

[11] Voor uitvoerige beschrijving zie o.m.:
E. F. de Haan en K. R. U. Weimer, The beam-indexing colour television display tube, Roy. Telev. Soc. J. **11**, 278-282, 1967/68;
G. J. Lubben, Le tube index, Onde électr. **48**, 918-920, 1968;
P. M. van den Avoort, Traitement des signaux dans le tube index, Onde électr. **48**, 921-924, 1968.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

en wel om de volgende redenen. In de eerste plaats moet de straling het glas van de weergeefbuis kunnen passeren om de buiten de buis geplaatste fotomultiplicatorbuis te bereiken. De straling moet daartoe langgolviger zijn dan de absorptiekant van het glas, die bij een golflengte van ongeveer 340 nm ligt. Anderzijds is het wenselijk dat de straling kortgolviger is dan ongeveer 400 nm — dus niet zichtbaar —, omdat de dunne aluminiumlaag die zich tussen de kleurenfosforen en de indexfosfor bevindt, niet geheel lichtdicht is. Bovendien staat er voor de fotomultiplicatorbuis een optisch filter dat alleen straling met een golflengte beneden 400 nm doorlaat, om te voorkomen dat straling van de kleurenfosforen die door het Al heen op de fotomultiplicatorbuis mocht vallen, aanleiding zou geven tot een fotostroom.

Tot voor kort zijn als fosfor voor het indexsignaal de met Ce^{3+} geactiveerde verbindingen $Ca_2Al_2SiO_7$ (gehleniet) en $Ca_2MgSi_2O_7$ (akermaniet) gebruikt. Deze fosforen hebben een uitsterftijd van respectievelijk 50 en 80 ns en een rendement van respectievelijk 4.5 en 4%. Het emissiespectrum van $(Ca,Ce)_2Al_2SiO_7$ ligt in het ultraviolet en blauw, met een maximum bij 405 nm, terwijl het spectrum van $(Ca,Ce)_2MgSi_2O_7$ bij kortere golflengten ligt, met een maximum bij 370 nm.

Beide fosforen lichten echter te lang na. Het nalichtniveau δ ligt voor het gehleniet tussen 5 en 10% en is ca. 3% voor het akermaniet.

De nieuwe door ons gevonden Ce^{3+}-fosforen lichten veel minder sterk na [10] [12]. Men vindt ze in het reeds genoemde systeem Y_2O_3-SiO_2: het zijn de met Ce^{3+} geactiveerde verbindingen β-$Y_2Si_2O_7$ en γ-$Y_2Si_2O_7$ [13].

De emissiespectra van deze fosforen, die slechts weinig van elkaar verschillen, zijn getekend in *fig. 7a*. De spectra strekken zich uit van 350 tot 500 nm. Het in dit spectrum aanwezige blauwe licht is zo zwak, dat het effect op de beeldvorming, mocht er licht door het aluminiumfoelie worden doorgelaten, gering is. De waarde van de uitsterftijd τ is voor beide fosforen 40 ns en de waarde van δ is slechts 0,1% terwijl het rendement respectievelijk 8% en 6,5% bedraagt. Deze twee fosforen hebben dus niet alleen een veel lager nalichtniveau dan de tot dusver gebruikte fosforen, maar bovendien een kortere uitsterftijd en een hoger rendement.

In *tabel II* vindt men de voornaamste gegevens betreffende de twee zojuist besproken fosforen. Ter vergelijking zijn ook de gegevens voor de twee voorheen gebruikte indexfosforen in de tabel opgenomen, alsmede die van een kortgeleden ook elders gevonden [14] snelle Ce^{3+}-fosfor, $(Y,Ce)PO_4$. Deze fosfor heeft eveneens een lager nalichtniveau dan de tot dusver gebruikte fosforen, zij het niet zo laag als de andere twee nieuwe fosforen. De uitsterftijd is zeer kort. Het rendement is echter lager dan dat van de andere fosforen. Voorts vertoont deze fosfor een kortgolviger emissie (fig. 7*b*), zodat een deel van de geëmitteerde straling door het glas van de buis wordt geabsorbeerd. Er komt echter weinig blauwe straling in het spectrum voor, wat weer een voordeel is.

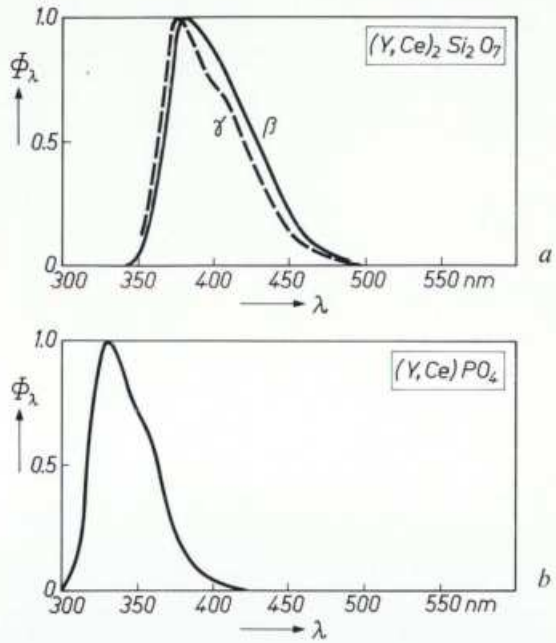

Fig. 7. Emissiespectra bij katodestraalexcitatie van ultraviolet luminescerende fosforen voor toepassing als indexfosfor in de indexweergeefbuis. *a*) De spectra van β- en γ-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$ [13]. *b*) Het spectrum van $(Y,Ce)PO_4$ [14].

Tabel II. Als tabel I, maar nu voor de nieuwe fosforen voor de indexweergeefbuis, β- en γ-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$ [13]. Ter vergelijking zijn ook de voorheen gebruikte fosforen in de tabel opgenomen alsmede de fosfor $(Y,Ce)PO_4$ [14].

fosfor	η (%)	τ (ns)	δ (%)	λ_{max}(nm)
β-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$	8	40	0,1	380
γ-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$	6,5	40	0,1	375
$(Y,Ce)PO_4$	2,5	25	1,5	330
$(Ca,Ce)_2Al_2SiO_7$	4,5	50	5-10	405
$(Ca,Ce)_2MgSi_2O_7$	4	80	3	370

[12] A. Bril, G. Blasse en J. A. de Poorter, Fast-decay phosphors, J. Electrochem. Soc. **117**, 346-348, 1970.

[13] Het bestaan van een eerder gerapporteerde verbinding α-$Y_2Si_2O_7$ is twijfelachtig. Mogelijk is deze identiek met Y_2SiO_5. De structuur van β-$Y_2Si_2O_7$ is dezelfde als die van het thortveitiet $Sc_2Si_2O_7$, terwijl de structuur van γ-$Y_2Si_2O_7$ onbekend is. Er bestaat nog een δ-modificatie van $Y_2Si_2O_7$, deze is isomorf met orthorombisch $Gd_2Si_2O_7$. Voor een bespreking van het systeem Y_2O_3-SiO_2 zie b.v. het aangehaalde artikel [9].

[14] R. C. Ropp, Phosphors based on rare earth phosphates, fast decay phosphors, J. Electrochem. Soc. **115**, 531-535, 1968. R. C. Ropp, Preparation and spectra of YPO_4:Ce phosphors, J. Luminescence **3**, 152-154, 1970.
Zie ook G. Blasse en A. Bril, J. chem. Phys. **47**, 5139, 1967.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Daar eerst op den duur zal blijken hoe groot het belang is dat aan elk van de eigenschappen — uitsterftijd, rendement, nalichtniveau en spectrum — gehecht moet worden, is het thans nog te vroeg om te zeggen welke van de genoemde fosforen voor de indexbuis de voorkeur verdient.

Zowel wat betreft het nalichtniveau als de uitsterftijd, betekenen de nieuwe indexfosforen echter een belangrijke verbetering vergeleken met de voorheen gebruikte.

Samenvatting. Men heeft Ce^{3+}-fosforen gevonden met een zo korte uitsterftijd τ, een zo goed rendement η en een zo laag nalichtniveau δ dat ze een grote verbetering betekenen ten opzichte van die welke tot nu toe worden gebruikt in twee katodestraalbuizen die bij kleurentelevisie worden toegepast, t.w. de katodestraalbuis voor de lichtstipaftaster en de indexweergeefbuis. De luminescentie in deze fosforen komt tot stand door een elektronenovergang tussen de 5d- en 4f-niveaus. De lichtstipaftaster eist een continu spectrum dat het gehele zichtbare gebied beslaat. Dit wordt verkregen met de nieuwe fosfor $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+} ($\tau = 70$ ns, $\eta = 4\%$, $\delta = 6\%$, $\lambda_{max} = 550$ nm) in combinatie met Y_2SiO_5-Ce^{3+} ($\tau = 30$ ns, $\eta = 6\%$, $\delta = 0{,}1\%$, $\lambda_{max} = 415$ nm). De uitsterftijd van de tot nu toe gangbare ZnO-fosfor is 1000 ns. De indexfosfor voor de indexbuis moet emitteren in het nabije UV, een uitsterftijd van minder dan ca. 50 ns hebben, nagenoeg niet nalichten en een hoog rendement hebben. Hiervoor zijn twee nieuwe fosforen gevonden, die op alle punten beter zijn dan de thans gebruikte: β-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$ ($\tau = 40$ ns; $\eta = 8\%$; $\delta = 0{,}1\%$; $\lambda_{max} = 380$ nm) en γ-$(Y,Ce)_2Si_2O_7$ (40 ns; 6,5%; 0,1%; 375 nm). Een ook elders gevonden Ce^{3+}-fosfor is nog iets sneller, maar heeft een lager rendement en een hoger nalichtniveau (25 ns; 2,5%; 1,5%; 330 nm). De praktijk zal moeten leren welke van deze drie de voorkeur verdient.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Philips techn. T. 32, 132-142, 1971, no. 5

Onderzoek van het chemisch gedrag van schone silicium- en germaniumoppervlakken

F. Meijer en G. A. Bootsma

Schone oppervlakken komen in de natuur niet voor. Aan ieder oppervlak zijn vreemde moleculen geadsorbeerd. In het laboratorium kan men onder bijzondere omstandigheden, bij voorbeeld door splijting van een kristal in vacuüm, schone oppervlakken verkrijgen. De studie van een beheerste adsorptie aan deze oppervlakken is zowel uit fundamenteel oogpunt als voor de technologie van belang. De auteurs beschrijven als voorbeeld hun onderzoek van de adsorptie van methylalcohol en methylmercaptaan aan schone silicium- en germaniumoppervlakken. Zij komen tot modellen voor de binding van deze moleculen aan het oppervlak. Daarmee verklaren zij dat er andere moleculen van het oppervlak kunnen vrijkomen dan er worden geadsorbeerd, en dat het van de kristaloriëntatie van het oppervlak afhangt tot welke moleculen de atomen zich groeperen — een fascinerend spel van krachten dat ons het wezen van de katalyse toont.

Als een kristal gespleten wordt, ontstaat er een nieuw oppervlak. Bij deze splijting worden bindingen verbroken, die in het geval van silicium- en germaniumkristallen covalent zijn. Deze „doorgesneden" bindingen bestaan elk uit een enkel elektron dat zich graag weer met een ander elektron tot een nieuwe covalente binding zou verenigen. Onderling kunnen de doorgesneden bindingen moeilijk een nieuwe binding vormen, omdat ze daarvoor te veel uit hun oorspronkelijke richting zouden moeten worden verbogen. Dit alles heeft tot gevolg dat het oppervlak gemakkelijk reageert met moleculen die er tegen botsen. Zulke reacties vormen het onderwerp van dit artikel.

De kans dat een gasmolecuul bij zo'n botsing aan het oppervlak gebonden wordt, noemt men de plakkans. Deze plakkans hangt zowel af van de aard van het oppervlak als van de aard van het molecuul en is 1 als iedere botsing ook een adsorptie ten gevolge heeft. De tijd waarin een nieuw gevormd schoon oppervlak geheel weer wordt bedekt, hangt behalve van de plakkans natuurlijk ook van het aantal botsingen af, dus van de gasdruk. Bij de lage druk van 10^{-4} N/m^2 (10^{-9} atmosfeer) treden er nog zoveel botsingen op dat er bij een plakkans 1 in één seconde een monomoleculaire laag op het oppervlak gevormd is. Ook als de plakkans veel kleiner is, b.v. 10^{-2} — d.i. ongeveer de plakkans voor zuurstof in aanraking met silicium of germanium —, dan nog is het oppervlak bij deze druk zo snel met een monomoleculaire laag overdekt dat het niet onderzocht kan worden. Met de tegenwoordige vacuümtechniek is het goed mogelijk een druk te bereiken van 10^{-7} tot 10^{-9} N/m^2 en onder deze omstandigheden is men in staat een oppervlak gedurende voldoende lange tijd schoon te houden om het te bestuderen.

Behalve door splijting in vacuüm kan ook een schoon oppervlak verkregen worden door een kristal of poeder bij zeer hoge temperatuur in vacuüm te verhitten, waardoor alle verontreinigingen van het oppervlak afdampen (desorptie).

Als men een schoon oppervlak in contact brengt met moleculen van inerte gassen, zoals krypton en methaan, kan er een reversibele adsorptie optreden, waarbij tussen de geadsorbeerde moleculen en de substraatatomen zwakke vanderwaalsbindingen ontstaan; men spreekt dan van fysische adsorptie. Met chemische adsorptie duidt men irreversibele adsorpties aan, die b.v. het gevolg zijn van het ontstaan van covalente bindingen.

Informatie omtrent de bindingen aan het oppervlak is aanwezig in een laag die slechts één tot twee moleculen dik is, d.w.z. in het gebied waar er directe interactie is tussen de geadsorbeerde moleculen en de oppervlakteatomen van het schone oppervlak. Een dergelijke laag bevat in vergelijking met de totale massa van het materiaal bijzonder weinig stof en daarom moeten speciale technieken gebruikt worden om deze lagen te bestuderen.

Dr. F. Meijer, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium; dr. G. A. Bootsma, destijds medewerker van hetzelfde laboratorium, thans lector in de Fysische Chemie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In het volgende hoofdstuk worden de drie methodes die voor dit artikel van belang zijn, in het kort besproken. Zij berusten op metingen waarbij bepaald wordt welke fractie van een toegelaten hoeveelheid gas geadsorbeerd wordt (gasvolumetrie), of op metingen aan de geadsorbeerde laag zelf (Auger-elektronenspectroscopie, ellipsometrie). In het eerste geval is het wenselijk met grote oppervlakken te werken, b.v. met poeders die een oppervlakte van ca. 1 m^2 hebben, in het tweede geval kan het te bestuderen oppervlak een kristalvlak zijn van enkele mm^2. Een vierde methode, die we hier niet behandelen, is de zg. LEED-methode: „Low Energy Electron Diffraction" [1].

De kennis die men met deze methodes verkrijgt, is in eerste instantie het aantal moleculen dat zich aan het oppervlak hecht. Uitgaande van dit gegeven kan een model worden opgesteld van de wijze waarop deze hechting aan het oppervlak vorm krijgt. In het geval van chemische adsorptie worden bindingen in het molecuul verbroken, waarbij tegelijkertijd nieuwe bindingen met het oppervlak ontstaan. Het reactieprodukt dat ontstaat tussen een geadsorbeerd molecuul en de bij de reactie betrokken oppervlakteatomen, noemen we het adsorptiecomplex. Enkele eenvoudige voorbeelden zijn gegeven in *fig. 1*.

Tot slot van dit artikel bespreken we de adsorptie van methylalcohol (CH_3OH) en methylmercaptaan (CH_3SH) aan schoon silicium en germanium. Dit onderzoek illustreert tot welke resultaten de gevolgde methodes kunnen leiden, in het bijzonder wanneer men ze combineert.

De verkregen adsorptiemodellen leveren een eerste stap voor het begrijpen van katalytische reacties aan het oppervlak, en wellicht kunnen zij ook inzicht verschaffen in epitactische groei en in kristalgroei in het algemeen.

Enige methodes van oppervlakteonderzoek

Gasvolumetrie

Bij gasvolumetrische metingen bevindt zich een poeder onder vacuüm in een vat met volume V_2. In een inlaatsysteem met volume V_1 wordt vervolgens een hoeveelheid gas gebracht en met een drukmeter wordt de druk bepaald vóór en na toelaten van het gas tot het poeder (resp. P_1 en P_2). De geadsorbeerde hoeveelheid is gelijk aan het verschil in gashoeveelheden voor en na adsorptie: $P_1V_1 - P_2(V_2 + V_1)$.

Voor de bepaling van de grootte van het oppervlak waaraan de adsorptie plaatsvindt, is een methode ontwikkeld door Brunauer, Emmett en Teller, de zg. BET-methode [2]. Deze bestaat hierin dat men van inerte gassen bepaalt hoe de geadsorbeerde hoeveelheid afhangt van de gasdruk. Men kiest hiervoor gassen waarvan bekend is hoe groot de oppervlakte is die één molecuul bij adsorptie inneemt (bij een dichtst mogelijke pakking).

De methode is gebaseerd op de veronderstelling dat de wisselwerking tussen de geadsorbeerde moleculen en de substraatatomen sterker is dan die tussen de moleculen onderling. Indien men de geadsorbeerde hoeveelheid gas uitzet tegen de druk waarbij de adsorptie plaatsvindt, zal de curve derhalve een buigpunt vertonen bij die druk waarbij het oppervlak bedekt is met een monomoleculaire laag (ongeveer 1/10 van de verzadigingsdruk). Uit de bij deze druk geadsorbeerde hoeveelheid en de oppervlakte per geadsorbeerd molecuul kan de totale oppervlakte van het poeder berekend worden.

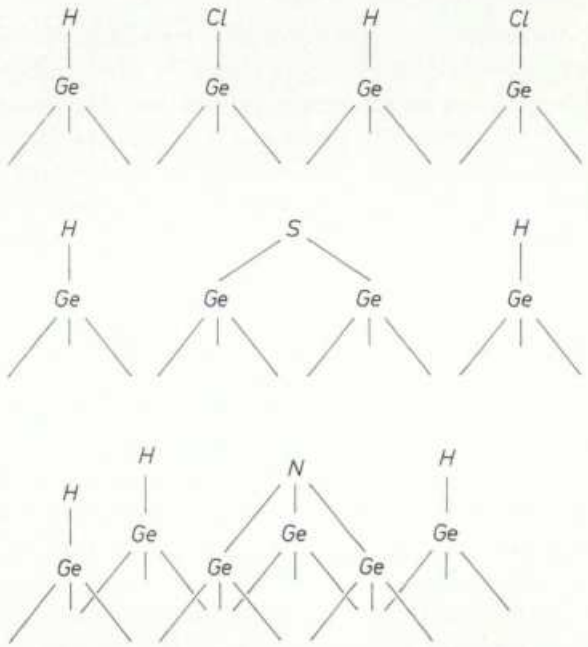

Fig. 1. Schematische voorstelling van de wijze waarop chloorwaterstof (HCl), zwavelwaterstof (H_2S) en ammoniak (NH_3) geadsorbeerd kunnen worden op (111)-vlakken van schoon germanium (Ge).

De geadsorbeerde gassen worden weer gedesorbeerd als de druk in het systeem verlaagd wordt. Daardoor kan de grootte van het oppervlak bepaald worden zonder dat het blijvend verontreinigd wordt.

Onderzoek van de chemische adsorptie aan poeders is moeilijk doordat deze bestaan uit kristalletjes die langs verschillende vlakken kunnen zijn gespleten. Aangezien de wijze van adsorptie aan de verschillende vlakken

[1] Voor een beschrijving hiervan zie b.v. P. J. Estrup en E. G. McRae, Surface Sci. **25**, 1, 1971 (no. 1).

[2] S. Brunauer, P. H. Emmett en E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309, 1938.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

nogal kan uiteenlopen, vindt men daardoor slechts een soort gemiddelde adsorptie. Het preciese aantal geadsorbeerde moleculen op een vlak van één bepaalde oriëntatie kan men daaruit niet zonder aanvullende gegevens afleiden.

Men heeft deze moeilijkheid uiteraard niet, indien men de chemische adsorptie bepaalt aan vlakjes van eenkristallen, zoals bij de andere methodes het geval is.

Auger-elektronenspectroscopie

Auger-elektronenspectroscopie is een relatief nieuwe methode van oppervlakteonderzoek [3]. Met een bundel elektronen die een energie hebben van 1-2 keV, worden diepliggende energieniveaus in een atoom geïoniseerd. In *fig. 2* is dat niveau 3, dat enkele honderden volts beneden het vacuümniveau 0 ligt. Een elektron uit niveau 2 zal de opengevallen plaats in niveau 3 kunnen innemen, en de energie E_{2-3} die hierbij vrijkomt, kan worden overgedragen aan een elektron in het nabijgelegen niveau 1. Dit elektron zal dan het atoom verlaten met een energie $E_{2-3} - E_{0-1}$. Bij dit proces, het Auger-effect, komen er dus elektronen vrij met een energie die afhankelijk is van het energieschema van het atoom, maar onafhankelijk van de energie van de inkomende primaire elektronenbundel. Het energiespectrum van de uittredende elektronen wordt gemeten en men krijgt pieken bij energieën die specifiek zijn voor bepaalde atoomsoorten. De hoogte van de pieken geeft informatie over het aantal van deze atomen. Het absolute verband tussen piekhoogte en aantal kan nog niet theoretisch afgeleid worden en moet worden verkregen door ijken [4].

Ellipsometrie

Ellipsometrie is een optische methode van oppervlakteonderzoek, waarbij de verandering van de polarisatietoestand van monochromatisch gepolariseerd licht gemeten wordt die optreedt bij reflectie aan een oppervlak [5]. De component van het invallende licht die in het invalsvlak ligt (||), ondergaat in het algemeen een andere verandering dan de component die loodrecht op het invalsvlak staat (⊥). De componenten van de elektrische lichtvector evenwijdig aan en loodrecht op het invalsvlak worden beschreven door:

$$E_{\parallel} = A_{\parallel}\, e^{i(\delta\parallel + \omega t)},$$

$$E_{\perp} = A_{\perp}\, e^{i(\delta\perp + \omega t)}.$$

Bij willekeurige waarden van de amplitudes A en fasen δ zal het eindpunt van de totale elektrische vector zich langs een ellips bewegen. In dit geval spreekt men van elliptisch gepolariseerd licht. Bij reflectie zal de vorm van de ellips veranderen, vandaar de naam ellipsometrie. De veranderingen in de beide amplitudes en fasen kunnen worden beschreven door twee hoeken, Δ en ψ, die door de ellipsometer direct worden gemeten, en waarvoor geldt:

$$\Delta = (\delta_{\parallel} - \delta_{\perp})_{(r)} - (\delta_{\parallel} - \delta_{\perp})_{(i)},$$

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{(A_{\parallel}/A_{\perp})_{(r)}}{(A_{\parallel}/A_{\perp})_{(i)}}.$$

De indices (r) en (i) duiden de gereflecteerde en invallende lichtbundel aan.

Het reflecterende systeem waarmee we in dit artikel te maken hebben, is schematisch voorgesteld in *fig. 3*. Het bestaat uit een substraat met een brekingsindex n_2 en een extinctiecoëfficiënt k_2, waarop zich één laag met

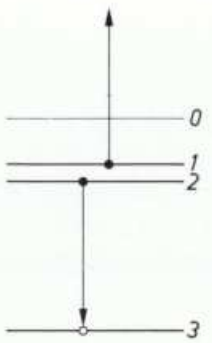

Fig. 2. Ter illustratie van de Auger-elektronenspectroscopie.

optische constanten n_1 en k_1 en dikte d_1 bevindt, terwijl de omgeving de brekingsindex n_0 heeft. Het invallende licht zal bij het eerste grensvlak gedeeltelijk worden teruggekaatst en gedeeltelijk de laag binnengaan. Dit zal ook bij het andere grensvlak gebeuren en er ontstaat een meervoudige reflectie tussen de vlakken die de laag begrenzen. Dit veroorzaakt o.a. een faseverschil tussen

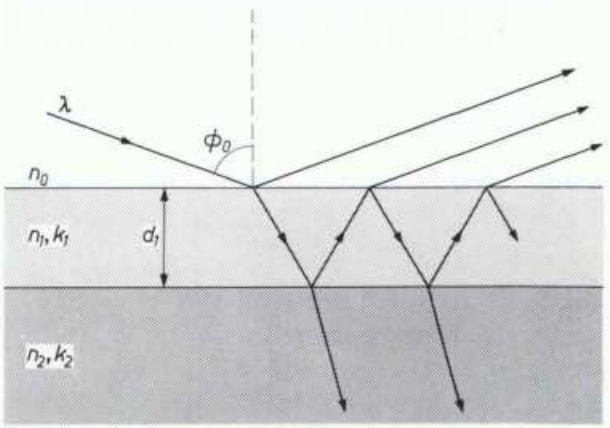

Fig. 3. Reflectie van monochromatische straling die onder een hoek ϕ_0 invalt op een substraat (donkergrijs) waarop zich één geadsorbeerde laag (lichtgrijs) bevindt. λ golflengte van de straling. n_0 brekingsindex omgeving. n_1, k_1 en d_1 resp. brekingsindex, extinctiecoëfficiënt en dikte van de geadsorbeerde laag. n_2 en k_2 resp. brekingsindex en extinctiecoëfficiënt van het substraat. Een deel van de straling wordt direct aan het oppervlak gereflecteerd, een ander deel gaat een of meer malen tussen de grensvlakken van de laag heen en weer alvorens deze te verlaten.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

het licht dat direct gereflecteerd is en het licht dat één of meer interne reflecties ondergaan heeft.

De ellipsometrische grootheden Δ en ψ die de reflectie beschrijven, zijn een functie van de bovengenoemde optische constanten van substraat, laag en omgeving, en van de dikte van de laag. Als het oppervlak van het substraat schoon is, kunnen de optische constanten n_2 en k_2 van het substraat direct uit Δ en ψ worden bepaald. Indien zich op dit substraat een laag vormt, zullen Δ en ψ veranderen met bedragen $\delta\Delta$ en $\delta\psi$, die informatie geven over de dikte d_1 en de optische constanten n_1 en k_1 van de laag. De nauwkeurigheid van de ellipsometrische methode, uitgedrukt als meetbare laagdikte, is van de orde van grootte van 0,1 Å (de diameter van een atoom is 3-4 Å).

In dit artikel beschrijven wij onderzoek aan monomoleculaire lagen. Hiervoor hebben wij voornamelijk de ellipsometrie gebruikt. Wij hebben deze methode voor ons onderzoek getoetst met de gasvolumetrie, omdat er voor dit toepassingsgebied nog geen bevredigende theorie is uitgewerkt.

Alvorens op dit onderzoek in te gaan, willen we eerst enige begrippen definiëren die op dit soort lagen betrekking hebben. Bij fysische adsorptie, waarbij geen gelokaliseerde interactie is met individuele oppervlakteatomen, definiëren we de monolaag als de laag met de dichtst mogelijke pakking; de oppervlaktebedekking drukken we in dit geval uit als fractie θ^* van de monolaag. Bij chemische adsorptie worden gelokaliseerde bindingen gevormd met de oppervlakteatomen. Een monolaag wordt hier gedefinieerd als de bezetting waarbij alle vrije bindingen van de oppervlakteatomen gecompenseerd zijn; de bezettingsgraad θ is dan het aantal geadsorbeerde moleculen per oppervlakteatoom.

Ellipsometrisch onderzoek van geadsorbeerde, monomoleculaire lagen

Indien men zich bij ellipsometrische metingen beperkt tot zeer dunne, geadsorbeerde lagen (0-10 Å) en een extrapolatie toepast van de macroscopische theorie die het systeem beschrijft met optische constanten en dikten, dan blijkt dat $\delta\psi$ vrijwel alleen bepaald wordt door de extinctiecoëfficiënt k_1 van de laag en $\delta\Delta$ door de brekingsindex n_1 en de dikte d_1. De geadsorbeerde lagen die in dit artikel ter sprake komen, bestaan uit moleculen van eenvoudige organische en anorganische stoffen die in de vloeibare of vaste fase geen of slechts een geringe optische absorptie vertonen in het golflengtegebied waarbij de ellipsometrische metingen verricht zijn (340-1800 nm). We hebben daarom aangenomen dat de extinctiecoëfficiënt $k_1 = 0$ is, en we verwachten dan ook dat $\delta\psi = 0$ is.

De macroscopische grootheden n_1 en d_1 kan men bij „lagen" die een of twee atomen dik zijn, beter vertalen in microscopische grootheden, t.w. het aantal geadsorbeerde moleculen per oppervlakte-atoom — de bezettingsgraad θ — en de polariseerbaarheid α van de atomen. Neemt men aan dat het verband tussen de macroscopische en microscopische grootheden wordt gegeven door de relatie van Lorentz-Lorenz, dan hangt $\delta\Delta$ bij benadering op de volgende wijze van θ en α af:

$$\delta\Delta = Cd_1 \frac{(n_1^2 - 1)}{(n_1^2 + 2)} = C \frac{4\pi}{3} \alpha\theta N.$$

Hierin is N het aantal oppervlakteatomen per cm², en C een constante die uit de macroscopische theorie kan worden afgeleid en die de optische constanten van het substraat en de omgeving bevat. De polariseerbaarheid α is een grootheid die in vrij goede benadering onafhankelijk is van de omringing (tenzij de chemische bindingen zeer sterk verschillen, b.v. ionisatie ten gevolge hebben). We hebben daarom waarden voor de polariseerbaarheden gebruikt die uit metingen aan vloeistoffen en gassen zijn afgeleid. Dit stelt ons in staat de bezettingsgraad θ direct uit $\delta\Delta$ te berekenen en zo dus ellipsometrisch het aantal atomen of moleculen op een oppervlak quantitatief te bepalen.

In de volgende paragraaf worden experimenten beschreven die uitgevoerd zijn om de gemaakte veronderstellingen, zoals het verband tussen macroscopische en microscopische grootheden en het gebruik van „vaste" polariseerbaarheidswaarden, te toetsen. Hierbij zijn ellipsometrische en gasvolumetrische metingen onder zo goed mogelijk identieke omstandigheden uitgevoerd. De experimentele condities moesten voorts zo worden gekozen dat een zelfde bezettingsgraad werd verkregen bij de meting aan een eenkristalvlak en aan een poederoppervlak. Wij hebben dit eerst gedaan voor een geval van fysische adsorptie (de eigenlijke toetsing) en vervolgens voor een geval van chemische adsorptie.

Toetsing door vergelijking met de gasvolumetrie

De keuze van de fysische adsorptie voor het vergelijken van de gasvolumetrische en de ellipsometrische methode heeft als reden dat deze adsorptie reversibel en drukafhankelijk is en niet erg specifiek voor het soort oppervlak waaraan de adsorptie plaatsvindt. In het door ons verrichte experiment wordt een inert gas

[3] Zie b.v. C. C. Chang, Surface Sci. **25**, 53, 1971 (no. 1).

[4] Hiervoor is de ellipsometrie een goed bruikbare methode, zie b.v. J. J. Vrakking en F. Meyer, Appl. Phys. Letters **18**, 226, 1971 (no. 6).

[5] Het principe van de ellipsometrie is al uitvoerig in dit tijdschrift besproken: K. H. Beckmann, Philips techn. T. **29**, 133, 1968. Zie ook G. A. Bootsma en F. Meyer, Surface Sci. **14**, 52, 1969, en F. Meyer, E. E. de Kluizenaar en G. A. Bootsma, Surface Sci. **27**, 88, 1971 (no. 1).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

binnengelaten in een ruimte waarin zich zowel een kristal voor ellipsometrische metingen als een poeder voor gasvolumetrische metingen bevindt. Er stelt zich dan een evenwicht in, waarvan mag worden aangenomen dat de bezettingsgraad op het poederoppervlak en op het vlak van het eenkristal dezelfde is. Wordt de druk van het toegelaten gas gevarieerd, dan stelt het evenwicht zich in bij een andere bezettingsgraad, en hierdoor kunnen de ellipsometrische effecten als functie van de bezettingsgraad worden bepaald. Er wordt gewerkt bij de temperatuur van vloeibare stikstof, omdat onder deze condities de verzadigingsdruk een gunstige waarde heeft.

In *fig. 4* zijn de bij een aantal gasdrukken bij $\lambda = 546$ nm gevonden waarden van $\delta\Delta$ uitgezet tegen de gasvolumetrisch gemeten bezettingsgraad θ, en wel voor krypton en methaan, geadsorbeerd op geoxideerd germanium. Tevens is het verband tussen $\delta\Delta$ en θ berekend met behulp van de polariseerbaarheid α, zoals die in de literatuur is opgegeven. Men kan constateren dat er een goede overeenstemming bestaat tussen de meetpunten en de berekende curven. De waarde van $\delta\psi$, hier niet weergegeven, was zeer klein, zoals te verwachten voor een laag met $k_1 = 0$.

Fig. 5 heeft betrekking op een laag aan schoon silicium geadsorbeerd krypton waarvan de bezettingsgraad, volgens een gasvolumetrische bepaling, correspondeert met die van een monolaag. Uitgezet is hoe $\delta\Delta$ en $\delta\psi$ variëren met de golflengte van het licht waarmee de meting is uitgevoerd. De voor een monolaag berekende curven geven opnieuw een goede overeenstemming te zien met de gemeten punten. Ook in dit geval is de waarde van $\delta\psi$ volgens verwachting zeer klein. Het blijkt dus dat voor fysische adsorptie de eenvoudige interpretatie, met behulp van o.a. de geëxtrapoleerde macroscopische theorie, goede resultaten geeft.

Chemische adsorptie

Vervolgens zijn vergelijkende proeven gedaan voor een aantal chemische adsorpties bij kamertemperatuur. We kozen voor het onderzoek de adsorptie van de gassen met de algemene formule H_xA ($x = 1, 2, 3$, enz.), zoals HCl, H_2S en NH_3.

Deze gassen zijn ook onderzocht door Boonstra en Van Ruler [6], die op grond van gasvolumetrische metingen concludeerden dat de adsorptie van deze gassen op schone silicium- en germaniumoppervlakken op een bijzondere wijze verloopt. Er treedt een snelle, irreversibele reactie op totdat de bezettingsgraad de waarde $1/2x$ heeft bereikt, daarna een veel langzamere verdere adsorptie. De onderzoekers hebben aangenomen dat bij de bezettingsgraad $1/2x$ een monomoleculaire laag aanwezig is.

Daar het hier beschouwde poederoppervlak voor het grootste deel bestaat uit (111)-vlakken, die één „doorgesneden" binding per oppervlakteatoom hebben, geeft de waarde $1/2x$ aanleiding tot de veronderstelling dat er adsorptiecomplexen ontstaan zoals zijn weergegeven in fig. 1. De „doorgesneden", ongecompenseerde bindingen zijn kennelijk zo reactief dat de moleculen bij de adsorptie worden gedissocieerd.

De adsorptie van de gassen H_xA is voor ons doel zo geschikt, omdat het eindpunt van de snelle reactie gemakkelijk op een reproduceerbare manier kan worden bereikt; wegens de drastische afneming van de reactiesnelheid geeft een te lange reactietijd nauwelijks een verdere reactie. Bij de ellipsometrische metingen werd

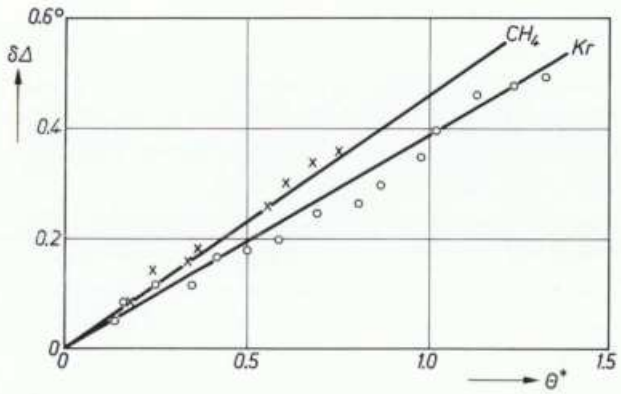

Fig. 4. De ellipsometrische grootheid Δ verandert ten gevolge van fysische adsorptie van krypton (cirkeltjes) en methaan (kruisjes) op geoxideerd germanium met bedragen $\delta\Delta$. Weergegeven is hoe $\delta\Delta$ varieert met het aantal geadsorbeerde moleculen aan het oppervlak. Dit aantal is gasvolumetrisch bepaald en uitgedrukt als fractie θ^* van een monolaag. De metingen zijn verricht bij een golflengte van 546 nm en onder een invalshoek van 71,5°. Het verband tussen $\delta\Delta$ en θ is ook berekend (getrokken curven) met behulp van de in de literatuur opgegeven waarden van de polariseerbaarheid van de moleculen krypton en methaan.

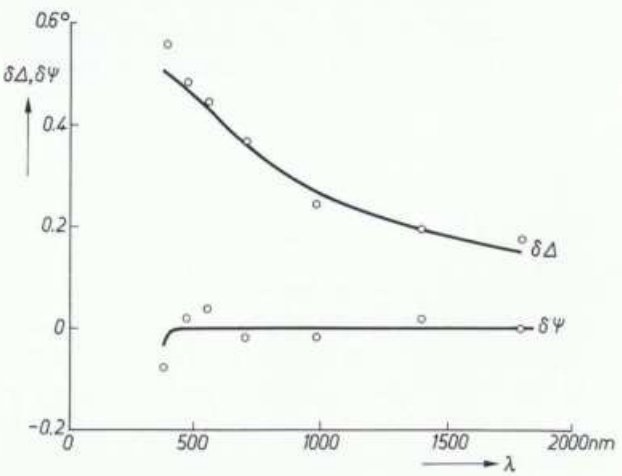

Fig. 5. De ellipsometrische waarden $\delta\Delta$ en $\delta\psi$ bij de bezettingsgraad van een monolaag (gasvolumetrisch bepaald) als functie van de golflengte λ, gemeten aan krypton dat fysisch geadsorbeerd is aan schoon silicium. De relaties zijn tevens berekend (getrokken curven), met behulp van de in de literatuur opgegeven waarde voor de polariseerbaarheid van krypton.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

een zelfde gedrag gevonden: een snelle toeneming van de ellipsometrische effecten, gevolgd door een langzame. Aangenomen is dat het eindpunt van de snelle reactie op het (111)-vlak vergeleken kan worden met dat op het poeder, omdat het oppervlak van het poeder voornamelijk uit (111)-vlakken bestaat.

Bij deze metingen aan chemisch geadsorbeerde lagen zijn, merkwaardig genoeg, duidelijke veranderingen geconstateerd in de grootheid ψ. Dit was onverwacht, omdat we mochten veronderstellen dat de onderzochte lagen *niet* optisch absorberen (zie blz. 135). Ook de $\delta\Delta$-waarden konden in het algemeen niet worden geïnterpreteerd op de wijze die bij de fysische adsorptie is toegepast. Met behulp van de gasvolumetrisch bepaalde bezettingsgraad hebben wij de optische constanten n_1 en k_1 van de laag berekend en vonden daarbij zeer onwaarschijnlijke waarden: de brekingsindex was kleiner dan 1 en de extinctiecoëfficiënt groter dan 0,5. Dit zou betekenen dat de geadsorbeerde lagen metallische optische eigenschappen hebben. Nu is b.v. vast H_2S, zeker niet metallisch te noemen, evenmin als siliciumsulfide of germaniumchloride.

Het blijkt dat de verandering in de ellipsometrische parameters beschouwd kan worden als de som van een verandering die onafhankelijk is van de soort gas en een verandering die wèl afhankelijk is van het geadsorbeerde gas en die in overeenstemming is met de berekende waarden, uitgaande van de gasvolumetrisch bepaalde θ-waarde en de literatuurwaarde van α. Voor de langzame adsorptie wordt vrijwel alleen het gasafhankelijke, „normale" effect gemeten. Het gasonafhankelijke effect is verschillend voor silicium- en germaniumoppervlakken en ook enigszins verschillend voor de verschillende oriëntaties van het oppervlak.

We zullen thans uiteenzetten dat men deze waarnemingen kan verklaren door aan te nemen dat het substraat aan het oppervlak ten gevolge van de chemische adsorptie verandert.

Model voor de chemische adsorptie aan silicium en germanium

In *fig. 6* is een model weergegeven dat de ellipsometrische metingen verklaart. De schets in het midden stelt het schone kristal voor, de schets links het kristal met een fysisch eraan geadsorbeerde laag, en rechts het kristal met een chemisch geadsorbeerde laag. Het schone kristaloppervlak bestaat uit atomen met ongecompenseerde bindingen, en deze bovenste atoomlaag wordt nu verondersteld zich optisch anders te gedragen dan de rest van het kristal (de dikte van deze laag is ca. 5 Å, ofwel 1 tot 2 atoomlagen). Bij fysische adsorptie worden de ongecompenseerde bindingen niet beïnvloed en zal deze „overgangslaag" blijven bestaan. Ellipsometrisch constateert men dan alleen het verschijnen van de geadsorbeerde laag. Bij chemische adsorptie worden echter de doorgesneden bindingen gecompenseerd, en daardoor zullen de optische constanten van de overgangslaag terugkeren naar de waarden die voor het normale materiaal gelden. De overgangslaag is dan optisch verdwenen. Ellipsometrisch meet men nu de som van het normale effect ($\delta\Delta_{ads}$ en $\delta\psi_{ads}$) van de geadsorbeerde laag en het effect van het verdwijnen van de overgangslaag ($\delta\Delta_t$ en $\delta\psi_t$), welk laatste hetzelfde is voor iedere geadsorbeerde molecuulsoort die de vrije bindingen compenseert:

$$\delta\Delta = \delta\Delta_t + \delta\Delta_{ads},$$

$$\delta\psi = \delta\psi_t + \delta\psi_{ads}.$$

In *fig. 7* en *8* zijn de gemeten waarden $\delta\Delta$ en $\delta\psi$ en de volgens de normale procedure berekende waarden $\delta\Delta_{ads}$ en $\delta\psi_{ads}$ voor een aantal gassen uitgezet als functie van de golflengte van het gebruikte licht. In de grafieken *b* en *c* van beide figuren zien we het verschijnsel dat we zojuist beschreven hebben: het verschil tussen

Fig. 6. Schematische voorstelling van de verandering van schoon silicium of germanium (*midden*) bij fysische adsorptie (*links*) en bij chemische adsorptie (*rechts*). De bovenste laag (gearceerd) van het schone substraat, die uit atomen met ongecompenseerde bindingen bestaat, wordt verondersteld zich optisch anders te gedragen dan de rest van het kristal (donkergrijs). Bij fysische adsorptie vormt zich een geadsorbeerde laag (lichtgrijs) op de bovenste „overgangslaag" zonder deze te veranderen, bij chemische adsorptie worden de ongecompenseerde bindingen gecompenseerd, waardoor de overgangslaag niet meer te onderscheiden is van de rest van het kristal.

deze gemeten en berekende waarden is telkens voor alle gassen hetzelfde ($\delta\Delta_t$ en $\delta\psi_t$).

Met de aangenomen waarde voor de dikte van de overgangslaag (5 Å) hebben we uit $\delta\Delta_t$ en $\delta\psi_t$ de effectieve optische constanten van de overgangslaag berekend. De effectieve brekingsindex n_t en de extinctiecoëfficiënt k_t komen in grote trekken overeen met de optische constanten van amorf silicium en germanium. Dit is goed te verklaren, daar een amorfe stof vele ongecompenseerde of verwrongen bindingen zal hebben, die ten opzichte van het kristallijne materiaal dezelfde optische afwijkingen geven als de ongecompenseerde bindingen van de overgangslaag.

De metingen voor het verdere onderzoek zijn verricht bij de golflengte waarbij $\delta\Delta_t = 0$ is, dat is

[6] A. H. Boonstra en J. van Ruler, Surface Sci. **4**, 141, 1966. A. H. Boonstra, dissertatie, Eindhoven 1967 (ook gepubliceerd als Philips Res. Repts. Suppl. 1968, no. 3).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

voor silicium 550 nm en voor germanium 800 nm (vgl. fig. 7 en 8). De zojuist gegeven vergelijkingen gaan bij deze golflengte over in:

$$\delta\Delta = \delta\Delta_{ads} \qquad \delta\Delta_t = 0,$$
$$\delta\psi = \delta\psi_t \qquad \delta\psi_{ads} = 0.$$

Het effect van de geadsorbeerde laag wordt dan volledig weergegeven door $\delta\Delta$, en het effect van de compensatie van de vrije bindingen door $\delta\psi$. De curven waarbij $\delta\psi$ tegen $\delta\Delta$ zijn uitgezet, vertonen dan ook een scherpe knik bij die bedekkingsgraad waar juist alle vrije bindingen gecompenseerd zijn. Een voorbeeld van zo'n curve is gegeven in *fig. 9*.

Voor het bepalen van zowel de bezettingsgraad als het aantal gecompenseerde vrije bindingen aan het oppervlak kan men nu volstaan met ellipsometrische metingen. Deze nieuwe ontwikkeling maakt ellipsometrie een zeer waardevolle methode voor het bestuderen van de oppervlakken van silicium en germanium. Zeer waarschijnlijk zullen er ook andere stoffen zijn waarbij de resultaten op dezelfde wijze kunnen worden geïnterpreteerd.

De adsorptie van methylalcohol en methylmercaptaan

We zullen nu als voorbeeld een door ons uitgevoerd onderzoek bespreken van de adsorptie van methylalcohol [7] (CH_3OH) en van methylmercaptaan [8] (CH_3SH) aan silicium en germanium. De adsorptie van deze stoffen is met behulp van gasvolumetrie bestudeerd aan germaniumpoeders en met behulp van ellipsometrie aan (111)- en (100)-vlakken van silicium en germanium. Een eerste conclusie is dat er geen verschil is tussen silicium en germanium wat betreft de bezettingsgraden, hetgeen in overeenstemming is met de bevindingen van Boonstra bij de adsorptie van H_xA-gassen [6].

In *fig. 10* en *11* zijn waarden van $\delta\psi$ uitgezet tegen waarden van $\delta\Delta$, en *tabel I* geeft de hieruit berekende bezettingsgraden bij een monomoleculaire bezetting. De fout in deze berekende waarden kan vrij aanzienlijk zijn (ca. 20%), voornamelijk doordat de waarden van de polariseerbaarheden van de geadsorbeerde moleculen onvoldoende nauwkeurig bekend zijn. Daarom is bij de verdere berekeningen steeds een zg. geïdealiseerde bezettingsgraad gebruikt, die gebaseerd is op de volgende veronderstellingen.

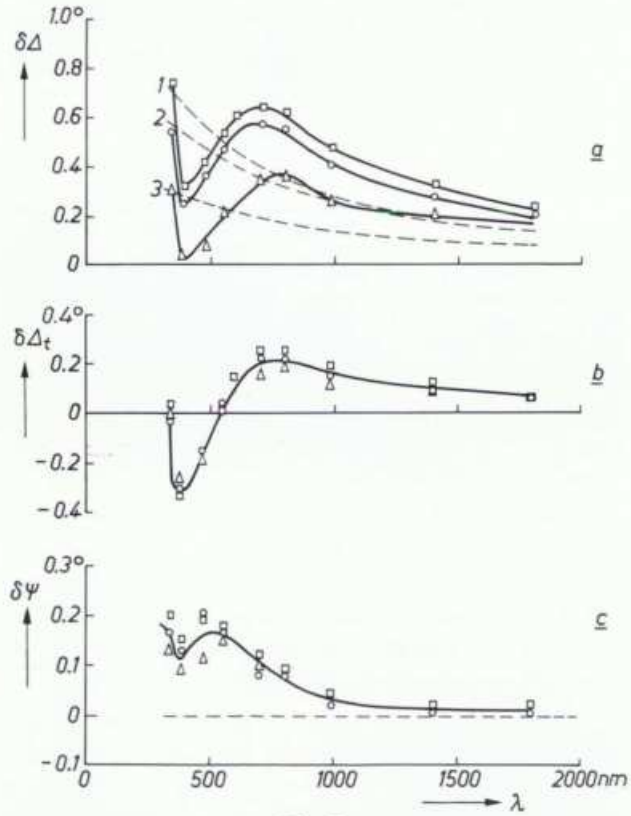

Fig. 7

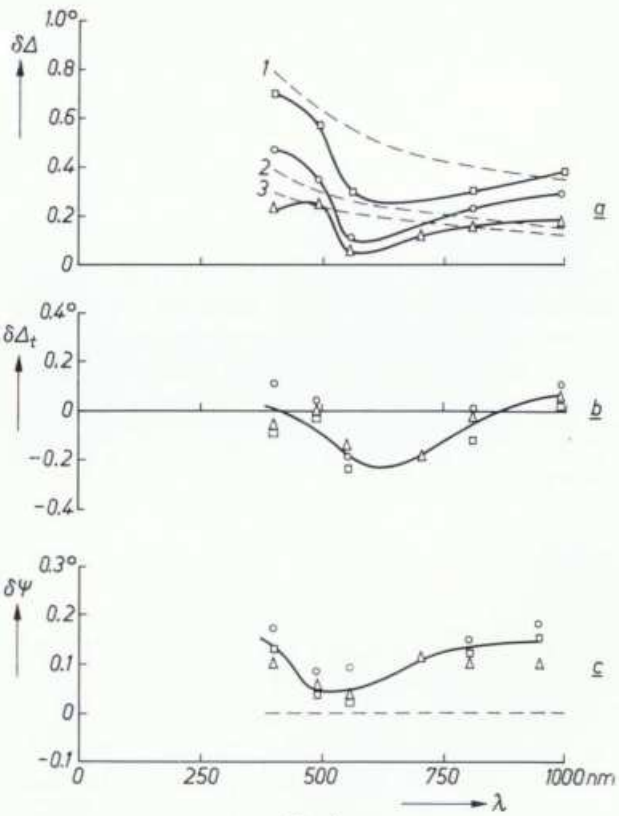

Fig. 8

Fig. 7. *a*) De grootheid $\delta\Delta$ voor de stoffen O_2 (vierkantjes), Cl_2 (cirkeltjes) en H_2S (driehoekjes) bij chemische adsorptie aan het (111)-vlak van silicium, en de berekende grootheid $\delta\Delta_{ads}$ voor deze stoffen (onderbroken curven) uitgezet tegen de golflengte λ. *b*) Het verschil $\delta\Delta_t$ van $\delta\Delta$ en $\delta\Delta_{ads}$ blijkt voor de drie stoffen bij elke golflengte dezelfde waarden te hebben. *c*) De grootheid $\delta\psi$ voor de drie genoemde stoffen bij chemische adsorptie aan (111)-vlakken van silicium, en de berekende grootheid $\delta\psi_{ads}$ (onderbroken curve) uitgezet tegen de golflengte λ. We zien in de figuur dat $\delta\psi_{ads}$ nul is, en komen tot een soortgelijke conclusie als in (*b*), nl. dat $\delta\psi_t$ voor de drie stoffen hetzelfde is.

Fig. 8. Als in fig. 7 maar nu voor de chemische adsorptie van O_2 (vierkantjes), HCl (cirkels) en H_2S (driehoekjes) aan het (111)-vlak van germanium.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In de eerste plaats is aangenomen dat de beschouwde moleculen bij chemische adsorptie gedissocieerd worden, en dat hierbij vrije bindingen van de oppervlakteatomen worden gecompenseerd. Dit gebeurt met één binding per oppervlakteatoom van een (111)-vlak, en met twee bindingen per oppervlakteatoom van een (100)-vlak, zie fig. 12. Verder is verondersteld dat in het adsorptiecomplex de normale covalente valenties gehandhaafd blijven, en dat er geen bindingen tussen de geadsorbeerde moleculen onderling ontstaan. Doordat iedere dissociatie twee vrije bindingen oplevert, kan een geadsorbeerd molecuul slechts een even aantal vrije bindingen van het substraat compenseren. Dit geeft dan als mogelijke oppervlaktebedekking één molecuul per 2, 4, 6 enz. oppervlakteatomen voor een (111)-vlak en één molecuul per 1, 2, 3 enz. oppervlakteatomen voor een (100)-vlak. De keus uit deze oppervlaktebedekkingen is voor ieder der beschouwde adsorpties niet moeilijk te maken met behulp van de gegevens uit tabel I.

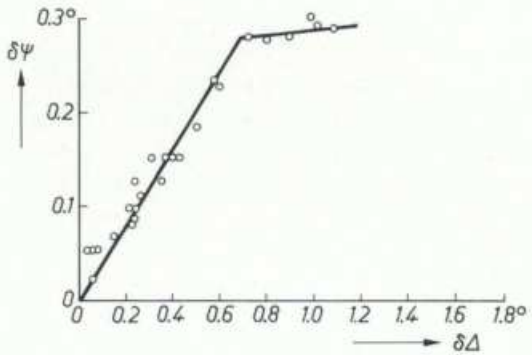

Fig. 9. De grootheid $\delta\psi$ uitgezet tegen $\delta\Delta$ voor de chemische adsorptie van O_2 aan het (111)-vlak van silicium. Het knikpunt correspondeert met de bezettingsgraad waarbij juist alle bindingen gecompenseerd zijn.

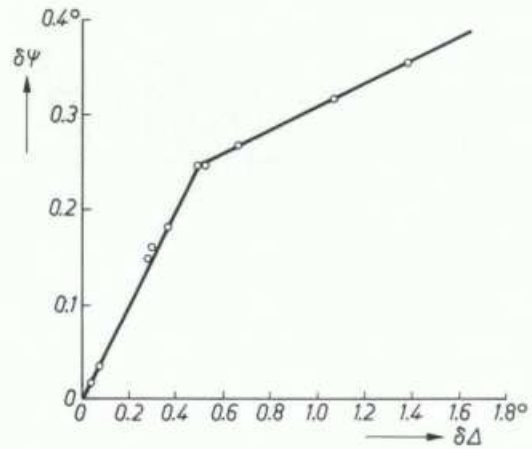

Fig. 10. De grootheid $\delta\psi$ uitgezet tegen $\delta\Delta$ voor de chemische adsorptie van methylalcohol (CH_3OH) aan het (111)-vlak van silicium.

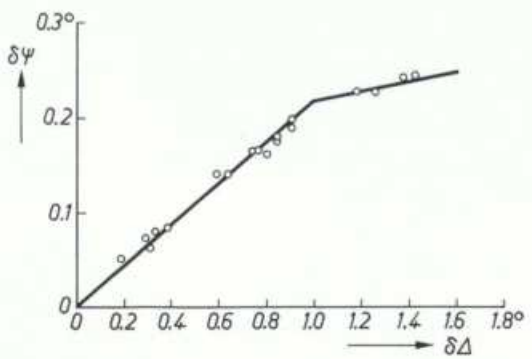

Fig. 11. De grootheid $\delta\psi$ uitgezet tegen $\delta\Delta$ voor de chemische adsorptie van methylmercaptaan (CH_3SH) aan het (111)-vlak van germanium.

Voor de adsorptie van CH_3OH en CH_3SH aan (111)-vlakken vinden we een bedekking van resp. 1 op 4 en 1 op 6. Voor de adsorptie van deze stoffen aan (100)-vlakken vinden we een bedekking van 1 op 2.

Wat de gasvolumetrische metingen betreft: bij adsorptie van CH_3OH en CH_3SH aan germaniumpoeders zijn gemiddelde bezettingsgraden gevonden van resp. 0,30 en 0,23. Uit de combinatie van de ellipsometrische en de gasvolumetrische resultaten volgt dat de (111)- en (100)-vlakken in het poeder in een verhouding van 80 : 20 voorkomen. Dit komt vrij goed overeen met de verhouding van 70 : 30 die berekend is op grond van een schatting van bindingsenergieën.

Fig. 12 geeft onze modellen van de adsorptiecomplexen die de moleculen CH_3OH en CH_3SH vormen op (111)- en (100)-vlakken van germanium. Deze structuren zijn in overeenstemming zowel met de gevonden bezettingsgraden als met de resultaten van een aantal desorptiemetingen.

Deze laatste proeven verliepen als volgt. Methylalcohol of methylmercaptaan werd geadsorbeerd aan een schoon germaniumpoeder-oppervlak. Het niet-geadsorbeerde gas werd afgepompt, en het poeder met de geadsorbeerde laag werd vervolgens verhit in een afgesloten

Tabel I. Ellipsometrisch bepaalde bezettingsgraden θ (decimale getallen) bij monomoleculaire bedekking met methylalcohol (CH_3OH) en met methylmercaptaan (CH_3SH) van (111)- en (100)-vlakken van silicium en germanium. De breuken zijn de waarden die corresponderen met het model.

	Si(111)	Si(100)	Ge(111)	Ge(100)
CH_3OH	0,25 $\frac{1}{4}$	0,53 $\frac{1}{2}$	0,23 $\frac{1}{4}$	0,45 $\frac{1}{2}$
CH_3SH	0,15 $\frac{1}{6}$	0,55 $\frac{1}{2}$	0,14 $\frac{1}{6}$	0,42 $\frac{1}{2}$

[7] F. Meyer, J. phys. Chem. **73**, 3844, 1969.
[8] F. Meyer en J. M. Morabito, J. phys. Chem. **75**, 2922, 1971 (no. 19).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

systeem. De desorptieprodukten die hierbij vrijkwamen, werden geanalyseerd met behulp van een massaspectrometer. *Fig. 13* en *14* geven de hoeveelheden gedesorbeerd gas weer als functie van de temperatuur. Bij methylalcohol vormt zich bij betrekkelijk lage temperatuur koolmonoxide (CO) en waterstof (H_2) en bij ca. 400 °C begint de vorming van methaan (CH_4). Bij methylmercaptaan wordt waterstof gedesorbeerd in twee stappen en ook hier begint bij ca. 400 °C de vorming van methaan.

Deze resultaten geven aanleiding te veronderstellen dat de adsorptie-desorptiereacties verschillend zijn voor

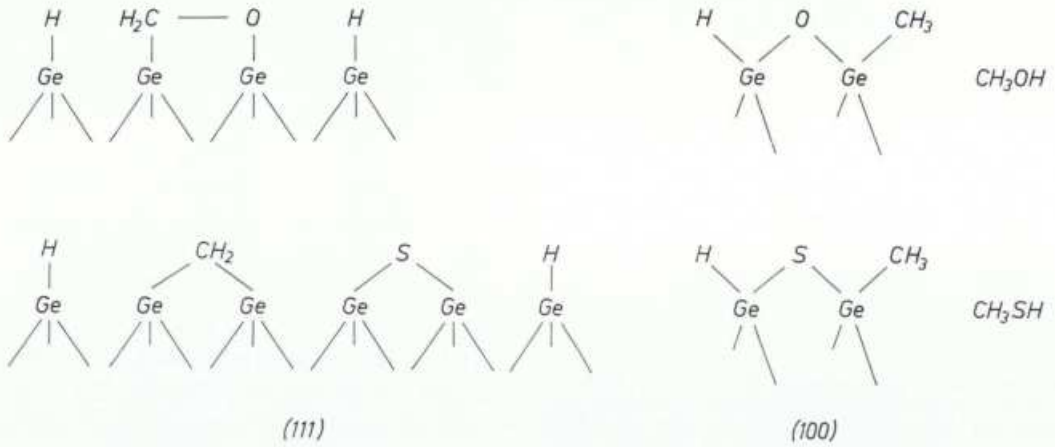

Fig. 12. Schematische voorstelling van de adsorptiecomplexen van CH_3OH (*boven*) en van CH_3SH (*beneden*) aan het (111)-vlak (*links*) en aan het (100)-vlak (*rechts*) van germanium.

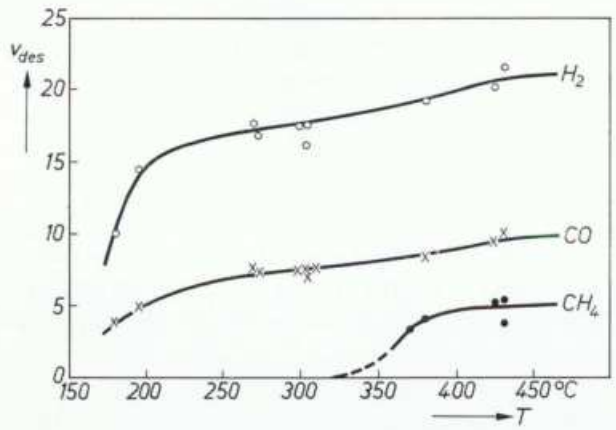

Fig. 13. Als de temperatuur van de germaniumpoeder-oppervlakken waaraan CH_3OH is geadsorbeerd, geleidelijk wordt verhoogd, vormt er zich waterstof, koolmonoxide en methaan. Uitgezet is hoe de hoeveelheid V_{des} (in willekeurige eenheden) van het vrijgekomen gas afhangt van de temperatuur.

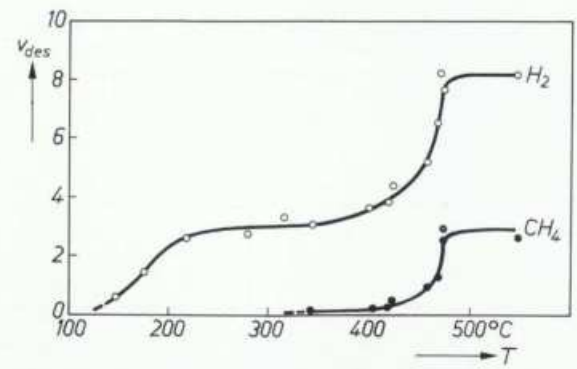

Fig. 14. Als in fig. 13, maar nu voor germaniumpoeder waarop CH_3SH was geadsorbeerd. De ene helft van de waterstof komt hier vrij bij ca. 200 °C, de andere bij ca. 400 °C.

vlakken met een verschillende kristallografische oriëntatie. De totale hoeveelheid methaan die bij de hogere temperatuur wordt gedesorbeerd, komt n.l. precies overeen met de hoeveelheid CH_3OH of CH_3SH die op de (100)-vlakken van het poeder geadsorbeerd was (verondersteld dat de bedekking 1 op 2 is en de (100)-vlakken 20% van de poederoppervlakte uitmaken). Dat deze vorming van methaan inderdaad via deze vlakken verloopt, is geverifieerd met een proef waarbij een stapel plaatjes met (100)-oriëntatie is gebruikt in plaats van poeder. Het totale oppervlak was te klein om nauwkeurige volumetrische proeven te doen, maar toch kon duidelijk genoeg worden aangetoond dat er alleen vorming van methaan plaatsvond. Bij gebruik van methylalcohol kwam er bij deze experimenten geen CO vrij. Dit produkt wordt blijkbaar alleen gevormd op de (111)-vlakken.

Verder blijkt in beide gevallen de vorming van methaan afhankelijk te zijn van de waterstofdruk in het reactievat, en zelfs geheel te stoppen als deze druk beneden een bepaalde waarde komt. De waterstof komt vrij door desorptie bij de lagere temperaturen, voordat er desorptie van methaan plaatsvindt. Indien deze waterstof echter afgepompt wordt voordat de desorptie van methaan begint (bij 400 °C), dan ontstaat er geen methaan, maar de equivalente hoeveelheid waterstof. De invloed van de waterstofdruk op de desorptie van methaan kan verklaard worden met een reactieschema zoals gegeven in *fig. 15*.

Tot slot van dit artikel willen wij nog iets uitvoeriger ingaan op de voornaamste overwegingen die tot de keus

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de structuurformules van fig. 12 hebben geleid, bespreken we enige aanvullende Auger-metingen en gaan we na hoe de opgestelde modellen nog verfijnd zouden kunnen worden.

Onze structuurmodellen zijn opgesteld met de voorwaarde dat alle vrije bindingen van de oppervlakte-

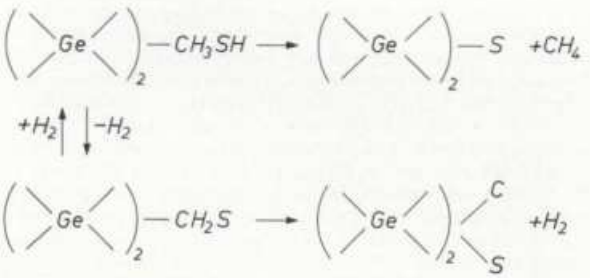

Fig. 15. Reactiemechanisme van de ontleding van CH_3SH op (100)-vlakken van germanium. Deze ontleding leidt, afhankelijk van de waterstofdruk, tot de vorming van CH_4 of H_2. De formule links boven komt overeen met het model van het adsorptiecomplex aan een (100)-vlak van germanium, gegeven in fig. 12. De overige structuren ontstaan bij hogere temperatuur; het is niet mogelijk daarvan gedetailleerde modellen op te stellen.

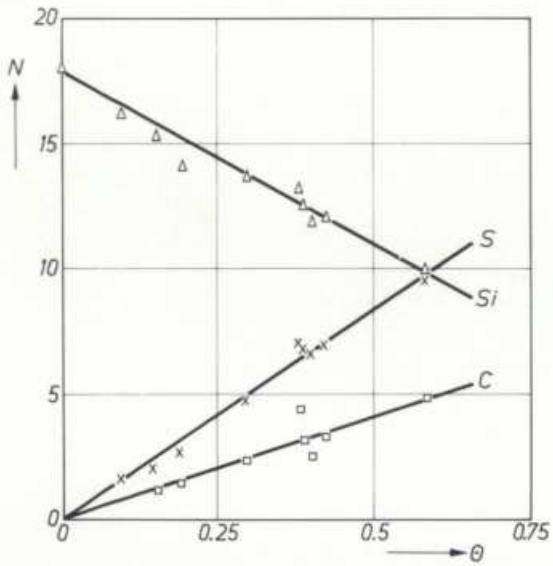

Fig. 16. De relatieve hoogte N (in willekeurige eenheden) van de koolstof-, zwavel- en siliciumpieken in het Auger-elektronenspectrum, als functie van de ellipsometrisch bepaalde bezettingsgraad θ, bij de adsorptie van CH_3SH aan het (100)-vlak van silicium.

atomen gecompenseerd worden en dat alle atomen hun normale valenties hebben. Voor het adsorptiecomplex van methylalcohol op het (111)-vlak zijn er echter vijf verschillende mogelijkheden om op deze wijze een bedekking van 1 : 4 te maken. De structuur die in fig. 12 gegeven wordt, is o.m. om de volgende reden gekozen. Het is bekend dat methaan zich niet chemisch laat adsorberen, en dit maakt het onwaarschijnlijk dat de eerste adsorptiestap een dissociatie is van een C-H-binding. Het feit dat CO bij zulke lage temperaturen wordt gedesorbeerd, wijst er vervolgens op dat CO reeds als een eenheid in het complex aanwezig is. De eerste adsorptiestap is dus vermoedelijk de dissociatie van een O-H-binding. Het model in fig. 12 is dan het enige dat aan de verschillende voorwaarden voldoet.

Via adsorptie op (100)-vlakken komt, zoals we gezien hebben, geen CO vrij, maar uitsluitend CH_4; hier behoeft het CO dus niet als eenheid aanwezig te zijn.

Voor de CH_3SH-adsorptie op het (111)-vlak is een bedekking van 1 : 6 gevonden. De desorptie van waterstof van het (111)-vlak in twee stappen correspondeert met het voorkomen van twee soorten bindingen van waterstof, één aan germanium en één aan koolstof. De eerste soort binding is zwakker en het is ook inderdaad bekend dat aan germanium gebonden waterstof bij ongeveer 200 °C wordt gedesorbeerd. In fig. 14 kan men zien dat in beide stappen van de desorptie van waterstof een ongeveer even grote hoeveelheid waterstof vrijkomt. Ook dit is overeenkomstig het model van fig. 12.

In *fig. 16* kan men zien hoe het adsorptieproces gevolgd kan worden met behulp van de Auger-elektronenspectroscopie. Deze figuur heeft betrekking op de adsorptie van CH_3SH op (100)-vlakken van silicium. Men ziet hier de lineaire toeneming van de koolstof- en zwavelpieken bij toenemende bezettingsgraad en de hiermee gepaard gaande afneming van de siliciumpiek ten gevolge van de afdekking door de geadsorbeerde atomen.

De Auger-metingen geven in de eerste plaats informatie over de uitgangstoestand van het kristal. In het algemeen kan men zeggen dat een schoon oppervlak, zoals gebruikt wordt voor de ellipsometrische metingen, minder dan 1 % verontreiniging bevat (met 1 % is de detectielimiet bereikt). De metingen laten verder zien dat onder de experimentele condities (bij kamertemperatuur) inderdaad alleen het ingelaten gas geadsorbeerd wordt en niet bij voorbeeld gas dat van de wand zou kunnen vrijkomen.

Een eerste verfijning van de modellen is mogelijk door te berekenen hoever de oppervlakteatomen van het substraat zullen kunnen verschuiven ten behoeve van een brug, gevormd door zuurstof of zwavel. Een eenvoudige berekening, gebaseerd op bindingslengten en mogelijke verbuigingen van de bindingen, toont aan dat op het (100)-vlak de oppervlakteatomen ongeveer 10 tot 20 % dichter bij elkaar zullen kunnen komen ten behoeve van een brug. In het algemeen zijn verschuivingen van oppervlakteatomen gemakkelijker op het (100)-vlak, waar er slechts twee bindingen met de onderliggende laag zijn, dan op het (111)-vlak, waar een oppervlakteatoom met drie bindingen vastzit. Dit heeft tot gevolg dat bepaalde adsorpties gemakkelijker plaatsvinden op het (100)-vlak dan op het (111)-vlak. Het is bij germanium bij voorbeeld mogelijk de (100)-vlakken van een poeder volledig met methylchloride te bedekken terwijl de (111)-vlakken niet reageren.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Met de hier besproken voorbeelden hebben we geprobeerd inzicht te geven in de mogelijkheden om met oppervlakteonderzoek de adsorpties op atomaire schaal te beschrijven. Het meest naar voren springende resultaat van het beschreven onderzoek aan silicium en germanium is de waarneming dat verschillend georiënteerde kristalvlakken een geheel verschillend adsorptiegedrag vertonen. Dit gedrag bepaalt de aard van de katalytische reacties die zich aan het oppervlak afspelen, en is mogelijk ook van invloed op de wijze waarop epitactische groei verloopt.

Samenvatting. Na een korte bespreking van drie methodes van oppervlakteonderzoek — gasvolumetrie, Auger-elektronenspectroscopie en ellipsometrie — wordt uiteengezet op welke wijze vooral de ellipsometrie kan worden toegepast voor onderzoek aan monomoleculaire lagen op schoon silicium en germanium. Aangezien er voor dit toepassingsgebied van de ellipsometrie nog geen bevredigende theorie bestaat, werden de verkregen resultaten getoetst met behulp van de gasvolumetrie. Voor fysisch geadsorbeerde gassen is aangetoond dat alle gemaakte veronderstellingen juist waren; bij de studie van chemische adsorptie kwam aan het licht dat de bovenste laag aan het oppervlak zich optisch anders gedraagt dan de rest van het kristal ten gevolge van de aanwezigheid van niet-gecompenseerde bindingen. Tot slot van het artikel wordt een onderzoek beschreven van de adsorptie van CH_3OH en CH_3SH aan (111)- en (100)-vlakken. Gevonden is dat CH_3OH chemisch wordt gebonden aan (111)- en (100)-vlakken met een bezettingsgraad van resp. 1 : 4 en 1 : 2, en CH_3SH met een bezettingsgraad van resp. 1 : 6 en 1 : 2. Er konden adsorptiemodellen worden opgesteld die zowel in overeenstemming zijn met deze bezettingsgraden als met het resultaat van een aantal desorptie-experimenten. Een opvallend aspect van de bestudeerde adsorpties is dat zij zeer verschillend zijn voor verschillende kristallografische oriëntaties van het oppervlak.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (Val-de-Marne), Frankrijk *L*
Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH, Weißhausstraße, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Forschungslaboratorium Hamburg GmbH, Vogt-Kölln-Straße 30, 2000 Hamburg 54, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherches, 2 avenue Van Becelaere, 1170 Brussel (Boitsfort), België *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

G. A. Acket & J. J. Scheer: Relaxation oscillations and recombination in epitaxial *n*-type gallium arsenide.
Solid-State Electronics **14**, 167-174, 1971 (No. 2). *E*

C. S. Aitchison: Parametric amplifiers designed for receiving systems.
Electronic Engng. **43**, No. 520, 56-59, June 1971. *M*

G. Arlt, H. Oepen & K. Reiber: Ein piezoelektrischer Synchronmotor für den Antrieb einer Uhr.
Feinwerktechnik **75**, 149-154, 1971 (No. 4). *A*

H. Bacchi: Amplificateur de tension quasi continue très bas niveau à dérive extrêmement faible.
Bull. TRACE **4**, 382-391, 1970 (No. 12). *L*

J. R. A. Beale: Microelectronics.
Physics Bull. **21**, 60-65, 1970 (Feb.). *M*

K. H. Beckmann & N. J. Harrick (Philips Laboratories Briarcliff Manor, N.Y., U.S.A.): Hydrides and hydroxyls in thin silicon dioxide films.
J. Electrochem. Soc. **118**, 614-619, 1971 (No. 4). *H*

F. Berz & E. Pyrah: Numerical-integration procedures in transistor-analysis computer programs.
Electronics Letters **7**, 94-97, 1971 (No. 4). *M*

K. Bethe & F. Welz: Preparation and properties of $(Ba,Sr)TiO_3$ single crystals.
Mat. Res. Bull. **6**, 209-217, 1971 (No. 4). *H*

H. Bex: Über konzentrierte Zirkulatoren.
Nachrichtentechn. Z. **24**, 249-254, 1971 (No. 5). *A*

G. Blasse & A. Bril: Luminescence in some tantalate host lattices.
J. Solid State Chem. **3**, 69-74, 1971 (No. 1). *E*

P. M. Boers: Measurements on dipole domains in indium phosphide.
Physics Letters **34A**, 329-330, 1971 (No. 6). *E*

P. M. Boers, G. A. Acket, D. H. Paxman & R. J. Tree: Observation of high-field domains in *n* type indium phosphide.
Electronics Letters **7**, 1-2, 1971 (No. 1). *E, M*

H. van den Boom: The application of a double modulation technique in spectrometers for electron paramagnetic resonance.
Rev. sci. Instr. **42**, 524-526, 1971 (No. 4). *E*

G. A. Bootsma, W. F. Knippenberg & G. Verspui: Phase transformations, habit changes and crystal growth in SiC.
J. Crystal Growth **8**, 341-353, 1971 (No. 4). *E*

A. Boucher, J. P. Chané & E. Fabre: Contrôle du dopage dans la croissance épitaxiale d'arséniure de gallium.
Rev. Physique appl. **6**, 5-10, 1971 (No. 1). *L*

H. Bouma (Institute for Perception Research, Eindhoven): Enige aspecten van normale leesprocessen.
T. Orthopedagogiek **10**, 2-13, 1971 (No. 1).

M. J. G. Braken: Micro-plasmalasproeven met temperatuurmeting.
Lastechniek **37**, 43-46, 1971 (No. 3). *E*

P. C. Brandon: Inhibition of photophosphorylation by β-bromo-β-nitrostyrene.
FEBS Letters **14**, 153-156, 1971 (No. 3). *E*

P. B. Braun, J. Hornstra & J. I. Leenhouts: The crystal structure of the carotenoidal compound 1,14-bis-(2′,6′,6′-trimethylcyclohex-1′-enyl)-3,12-dimethyltetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaene-6,9-dinitrile.
Acta cryst. **B 27**, 90-95, 1971 (No. 1). *E*

J. C. Brice: The variation of interface segregation coefficients with growth rate of crystals.
J. Crystal Growth **10**, 205-206, 1971 (No. 2). *M*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. C. Brice, O. F. Hill, P. A. C. Whiffin & J. A. Wilkinson: The Czochralski growth of barium strontium niobate crystals.
J. Crystal Growth **10**, 133-138, 1971 (No. 2). *M*

J. J. Brissot & C. Belin: Preparation of artificial calcite single crystals by solvent zone melting.
J. Crystal Growth **8**, 213-215, 1971 (No. 2). *L*

J. van den Broek, W. Kwestroo, C. Langereis & A. Netten: Physical properties of lead-tin monoxide, a new photoconductive layer material.
Proc. 3rd Int. Conf. on Photoconductivity, Stanford 1969, pp. 195-198; 1971. *E*

A. Broese van Groenou: De rol van de anisotropie in magnetische filtermaterialen.
Ned. T. Natuurk. **37**, 317-324, 1971 (No. 12). *E*

J. Burmeister: Crystal growth of tellurium by chemical transport.
Mat. Res. Bull. **6**, 219-223, 1971 (No. 4). *A*

K. H. J. Buschow, H. J. van Daal, F. E. Maranzana & P. B. van Aken: Kondo sidebands in $CeAl_3$ and related pseudobinary compounds.
Phys. Rev. B **3**, 1662-1670, 1971 (No. 5). *E*

K. H. J. Buschow & A. S. van der Goot: The crystal structure of the two Th_2Fe_7 phases.
J. less-common Met. **23**, 399-402, 1971 (No. 4). *E*

K. H. J. Buschow & A. S. van der Goot: The crystal structure of rare-earth aluminium compounds R_2Al.
J. less-common Met. **24**, 117-120, 1971 (No. 1). *E*

K. H. J. Buschow & R. P. van Stapele: Magnetic properties of the intermetallic compounds RFe_2.
J. Physique **32**, C1/672-674, 1971 (Colloque No. 1, Vol. II). *E*

M. Cathelin, J. Magarshack & J. K. Vogel (Valvo, Hamburg): Experimental investigation of noise sources in Gunn diodes.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 9.9-9.13. *L*

F. J. du Chatenier: Some properties of vapour-deposited layers of red lead monoxide.
Proc. 3rd Int. Conf. on Photoconductivity, Stanford 1969, pp. 199-203; 1971. *E*

C. D. Corbey & R. Davies: Amplitude stabilisation of a varactor frequency multiplier using self-bias resistance compensation.
Electronics Letters **7**, 151-152, 1971 (No. 7). *M*

J. B. Coughlin: Clean rooms in a contaminated environment.
Research **4**, 59-63, 1971 (No. 3). *M*

P. J. Courtois & J. Georges: On a single-server finite queuing model with state-dependent arrival and service processes.
Operations Res. **19**, 424-435, 1971 (No. 2). *B*

C. Crevecoeur & H. J. de Wit: Dielectric losses in As_2Se_3 glass.
Solid State Comm. **9**, 445-449, 1971 (No. 8). *E*

H. J. van Daal, F. E. Maranzana & K. H. J. Buschow: Kondo side-bands in cerium intermetallic compounds.
J. Physique **32**, C1/424-431, 1971 (Colloque No. 1, Vol. I). *E*

H. Dammann, G. Groh & M. Kock: Restoration of faulty images of periodic objects by means of self-imaging.
Appl. Optics **10**, 1454-1455, 1971 (No. 6). *H*

H. Dammann & M. Kock: Removal of nonperiodic structures from a periodic image by means of spatial filtering.
Optics Comm. **3**, 251-253, 1971 (No. 4). *H*

P. Delsarte: On cyclic codes that are invariant under the general linear group.
IEEE Trans. **IT-16**, 760-769, 1970 (No. 6). *B*

P. Delsarte: Majority logic decodable codes derived from finite inversive planes.
Information and Control **18**, 319-325, 1971 (No. 4). *B*

F. Desvignes: Rayonnement terrestre et senseurs d'horizon.
Acta Electronica **13**, 227-247, 1970 (No. 3). *L*

F. Desvignes, C. Hily & Mme J. Michel: Senseur d'horizon pour un satellite à attitude stabilisée selon trois axes en orbite basse.
Acta Electronica **13**, 249-279, 1970 (No. 3). *L*

P. Dewilde (Stanford University, Cal., U.S.A.), **V. Belevitch & R. W. Newcomb** (Stanford Univ.): On the problem of degree reduction of a scattering matrix by factorization.
Proc. Kyoto Int. Conf. Circuit and System Theory 1970, p. 79. *B*

C. Z. van Doorn & D. J. Schipper: Luminescence of O_2^-, Mn^{2+} and Fe^{3+} in sodalite.
Physics Letters **34A**, 139-140, 1971 (No. 3). *E*

H. Duifhuis (Institute for Perception Research, Eindhoven): Audibility of high harmonics in a periodic pulse, II. Time effect.
J. Acoust. Soc. Amer. **49**, 1155-1162, 1971 (No. 4, Part 2).

U. Enz, R. Metselaar & P. J. Rijnierse: Photomagnetic effects.
J. Physique **32**, C1/703-709, 1971 (Colloque No. 1, Vol. II). *E*

G. Eschard: Neutron generators.
Acta Electronica **13**, 293-303 *(in French)*, 305-315 *(in English)*, 1970 (No. 4). *L*

W. G. Essers, G. Jelmorini & G. W. Tichelaar: Metal transfer from coated electrodes.
Metal Constr. Brit. Welding J. **3**, 151-154, 1971 (No. 4). *E*

K. G. Freeman, R. N. Jackson, P. L. Mothersole (Mullard Central Appl. Lab., Mitcham, England) **& S. J. Robinson:** Some aspects of direct television reception from satellites.
SERT J. **5**, 75-80, 1971 (No. 4). *M*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

S. Garbe & G. Frank: Photo-emission from silicon-doped p-type gallium arsenide.
Gallium Arsenide, Proc. 3rd Symp., 1970, pp. 208-211; 1971. *A*

R. Genève: Aspects physiques de la thermographie médicale et instrumentation.
Rev. gén. Thermique **10**, 239-254, 1971 (No. 111). *L*

J. A. Geurst: Continuum theory and focal conic texture for liquid crystals of the smectic mesophase.
Physics Letters **34A**, 283-284, 1971 (No. 5). *E*

J.-M. Goethals: Codes linéaires définis par des polynomes.
Rev. CETHEDEC **7**, No. 22, 1-13, 1970. *B*

J.-M. Goethals & J. J. Seidel (Eindhoven University of Technology): A skew Hadamard matrix of order 36.
J. Austral. Math. Soc. **11**, 343-344, 1970 (No. 3). *B*

W. J. A. Goossens: A molecular theory of the cholesteric phase and of the twisting power of optically active molecules in a nematic liquid crystal.
Mol. Cryst. liq. Cryst. **12**, 237-244, 1971 (No. 3). *E*

D. Gossel: Meßsysteme und Regelungen mit Frequenzsignalen.
Messen Steuern Regeln **14**, 22-28, 1971 (No. 1). *H*

H. C. de Graaff: A.c. small-signal model for bipolar transistors in saturation.
Electronics Letters **7**, 73-75, 1971 (No. 3). *E*

C. A. A. J. Greebe, P. A. van Dalen, T. J. B. Swanenburg & J. Wolter: Electric coupling properties of acoustic and electric surface waves.
Physics Repts. **1C**, 235-268, 1971 (No. 5). *E*

A. J. Guest & R. Pook: The applications of channel electron multipliers.
Proc. Electro-Optics '71 Int. Conf., Brighton 1971, pp. 277-289. *M*

H. W. Hanneman: The systematic and the random errors due to element tolerances of electrical networks.
Philips Res. Repts. **26**, 414-423, 1971 (No. 5). *E*

P. Hansen: Contribution of some 4*d* and 5*d* transition-metal ions on octahedral sites to the anisotropy of ferrites and garnets.
Phys. Rev. B **3**, 862-870, 1971 (No. 3). *H*

P. Hansen & W. Tolksdorf: Anisotropy of ruthenium-substituted yttrium-iron-garnet.
J. Physique **32**, C1/200-201, 1971 (Colloque No. 1, Vol. I). *H*

H. Haug & K. Weiss: Hydrodynamic equations for the condensate and the depletion of helium II.
Phys. Rev. A **3**, 717-724, 1971 (No. 2). *E*

H. Haug, K. Weiss & M. van Hove: Heat exchange in liquid helium by phonon tunneling through very thin plates.
J. low Temp. Phys. **4**, 263-271, 1971 (No. 3). *E*

N. Hazewindus & J. M. van Nieuwland: Een automatische meetopstelling voor het onderzoek van het centrum van een cyclotron.
Ned. T. Natuurk. **37**, 292-295, 1971 (No. 11). *E*

J. C. M. Henning: Weak exchange interactions in chromium doped $ZnGa_2O_4$.
Physics Letters **34A**, 215-216, 1971 (No. 4). *E*

J. C. M. Henning & J. P. M. Damen: Exchange interactions within nearest-neighbor Cr^{3+} pairs in chromium-doped spinel $ZnGa_2O_4$.
Phys. Rev. B **3**, 3852-3854, 1971 (No. 11). *E*

D. Hennings: The range of existence of perovskite phases in the system PbO-TiO_2-La_2O_3.
Mat. Res. Bull. **6**, 329-339, 1971 (No. 5). *A*

E. P. Honig & P. M. Mul: Tables and equations of the diffuse double layer repulsion at constant potential and at constant change.
J. Colloid Interface Sci. **36**, 258-272, 1971 (No. 2). *E*

E. P. Honig, G. J. Roebersen (University of Utrecht) **& P. H. Wiersema** (Univ. Utrecht): Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids.
J. Colloid Interface Sci. **36**, 97-109, 1971 (No. 1). *E*

F. N. Hooge & J. L. M. Gaal: Experimental study of $1/f$ noise in thermo e.m.f.
Philips Res. Repts. **26**, 345-358, 1971 (No. 5). *E*

S. van Houten: Fysische aspecten van enkele moderne display-technieken.
Ingenieur **83**, ET 40-45, 1971 (No. 11). *E*

J. P. Hurault, K. Maki (Faculté des Sciences d'Orsay) **& M. T. Béal-Monod** (Fac. Sci. Orsay): Fluctuations of the order parameter in small superconducting samples.
Phys. Rev. B **3**, 762-768, 1971 (No. 3). *L*

R. N. Jackson: Visual displays: a preview.
Proc. Electro-Optics '71 Int. Conf., Brighton 1971, pp. 521-538. *M*

R. N. Jackson & K. E. Johnson: Address methods for dc gas discharge display panels.
IEEE Trans. **ED-18**, 316-322, 1971 (No. 5). *M*

C. J. G. F. Janssen, H. Jonker & A. Molenaar: Photofabrication methods in PD processes.
Plating **58**, 42-46, 1971 (No. 1). *E*

W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma & A. M. van Boxtel: Electrohydrodynamic instabilities in nematic liquid crystals.
Physics Letters **34A**, 203-204, 1971 (No. 4). *E*

F. A. de Jonge, W. F. Druyvesteyn & A. G. H. Verhulst: Observations and properties of a new domain: hollow bubble.
J. appl. Phys. **42**, 1270-1272, 1971 (No. 4). *E*

M. A. Karsmakers & A. J. Sanders: Het insmelten van gesinterde siliciumcarbide filterplaten.
Glastechn. Meded. **8**, 162-164, 1970 (No. 5). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. T. Klomp: Adhesie van metaal aan keramiek.
Klei en Keramiek **21**, 58-64, 1971. *E*

J. T. Klomp: Heat-resistant ceramic-to-metal seals.
Welding J. **50**, 88s-90s, 1971 (No. 2). *E*

J. E. Knowles & P. Rankin: Disaccommodation of permeability in manganese-zinc-titanium ferrites.
J. Physique **32**, C1/845-846, 1971 (Colloque No. 1, Vol. II). *M*

H. Koelmans & A. M. van Boxtel: Electrohydrodynamic flow in nematic liquid crystals.
Mol. Cryst. liq. Cryst. **12**, 185-191, 1971 (No. 2). *E*

F. A. Kuijpers & H. H. van Mal: Sorption hysteresis in the $LaNi_5$-H and $SmCo_5$-H systems.
J. less-common Met. **23**, 395-398, 1971 (No. 4). *E*

D. E. Lacklison, J. Chadwick & J. L. Page: Photomagnetic effect in ferric borate.
J. appl. Phys. **42**, 1445-1446, 1971 (No. 4). *M*

J. Lebrun: A new CdTe thin film solar cell.
Conf. Rec. 8th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Seattle 1970, pp. 33-39. *L*

K. Löhn: Nichtlinearitäten in Modulations- und Mischsystemen.
Ann. Physik (7) **26**, 345-348, 1971 (No. 4). *A*

F. K. Lotgering: Exchange interactions in semiconducting chalcogenides with normal spinel structure from an experimental point of view.
J. Physique **32**, C1/34-38, 1971 (Colloque No. 1, Vol. I). *E*

F. K. Lotgering & G. H. A. M. van der Steen: Metal-deficient sulphospinels in the system Cr_2S_3-In_2S_3.
J. inorg. nucl. Chem. **33**, 673-678, 1971 (No. 3). *E*

J. Magarshack & A. Mircea: Stabilization and wide-band amplification using over-critically doped transferred-electron diodes.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 16.19-16.23. *L*

F. E. Maranzana & P. Bianchessi: Study of the temperature dependence of the resistivity in the Kondo side-band model.
Phys. Stat. sol. (b) **43**, 601-610, 1971 (No. 2). *E*

D. Mateika: Ein isothermes Schmelztropfen-Verfahren zur Herstellung von großen, sehr reinen und homogenen Blei-Zinn-Tellurid-Einkristallen aus der Dampfphase.
J. Crystal Growth **9**, 249-254, 1971. *H*

R. Memming & F. Möllers: Spectroscopic studies of electrochemical reactions of adsorbed dye layers.
Symp. Faraday Soc. **4**, 145-156, 1970. *H*

J. Monin, G. Hincelin (both with Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris) **& G.-A. Boutry:** Détermination des constantes optiques du potassium dans le visible et le proche ultraviolet.
C.R. Acad. Sci. Paris **272B**, 761-763, 1971 (No. 12). *L*

M. Monneraye: La dévitrification contrôlée du verre.
Céramiques industr. No. 8, 45-49, 1971. *L*

K. Mouthaan & H. P. M. Rijpert: Nonlinearity and noise in the avalanche transit-time oscillator.
Philips Res. Repts. **26**, 391-413, 1971 (No. 5). *E*

J. Neirynck: Conditions on the group delay of transmittances.
Electronics Letters **7**, 7-8, 1971 (No. 1). *B*

J. M. van Nieuwland: Versnellers voor hoogenergetische zware ionen.
Ned. T. Natuurk. **37**, 91-99, 1971 (No. 6). *E*

W. J. Oosterkamp, W. J. L. Scheren & J. J. F. de Wijk: Characteristic properties of scintillation counters for exposure measurements between 8 and 50 keV.
Coll. int. Problèmes de radioprotection liés à l'émission de rayons X parasites par des systèmes électroniques, Toulouse 1970, pp. 415-431; 1971. *E*

A. van Oostrom: A colour superposition technique in field ion microscopy.
Ned. T. Vacuümtechniek **9**, 13-15, 1971 (No. 1). *E*

G. den Ouden: The electric arc.
Philips Welding Reporter 1971, No. 1, pp. 3-12. *E*

D. H. Paxman & R. J. Tree: Characteristics of bulk indium-phosphide microwave oscillators.
Electronics Letters **7**, 240-241, 1971 (No. 10). *M*

T. H. Peek: Dynamic polarization detection.
Optics Comm. **2**, 377-382, 1971 (No. 8). *E*

T. H. Peek: Use of Savart plates in grating interferometers.
Appl. Optics **10**, 1092-1096, 1971 (No. 5). *E*

A. Pelissier: Les propulseurs ioniques à ionisation du césium par contact.
La technologie spatiale française, Paris, I.P.F., 1971, tome 1, pp. 395-415. *L*

O. Reifenschweiler: A high output sealed-off neutron tube with high reliability and long life.
Proc. Int. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis, Washington 1968, Vol. 2, 905-910; 1971. *E*

J. G. Rensen, J. A. Schulkes & J. S. van Wieringen: Effet Mössbauer dans du $BaFe_{12}O_{19}$; substitutions et mouvement thermique anisotrope.
J. Physique **32**, C1/924-925, 1971 (Colloque No. 1, Vol. II). *E*

H. P. M. Rijpert: Microgolf-oscillatoren met lawine-looptijddiodes.
Polytechn. T. Elektr. **26**, 378-383, 1971 (No. 10). *E*

G. Salmer (Faculté des Sciences de Lille), **E. Allamando** (Fac. Sci. Lille), **E. Constant** (Fac. Sci. Lille) **& A. Semichon:** Frequency multiplication using an avalanche diode.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 12.13-12.18. *L*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

C. Schiller: Polarité et orientation de composés semiconducteurs.
C.R. Acad. Sci. Paris **272B**, 764-766, 1971 (No. 12). *L*

U. J. Schmidt & W. Thust: Korrektur der Ablenkfehler doppelbrechender Prismen in digitalen Laserstrahlablenkern und Bildvervielfachern.
Optik **32**, 570-584, 1971 (No. 6). *H*

H. J. Schmitt & K. H. Sarges: Wave propagation in microstrip.
Nachrichtentechn. Z. **24**, 260-264, 1971 (No. 5). *H*

E. Schröder: Elimination of granulation in laser beam projections by means of moving diffusers.
Optics Comm. **3**, 68-72, 1971 (No. 1). *H*

R. A. M. Scott: The temperature distribution in $ZnWO_4$ crystals during growth from the melt.
J. Crystal Growth **10**, 39-44, 1971 (No. 1). *M*

A. Semichon, J. Michel, E. Constant (Faculté des Sciences de Lille) **& A. Vanoverschelde** (Fac. Sci. Lille): Microwave oscillation of a tunnel transit-time diode.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 7.15-7.20. *L*

P. J. Severin: Measurement of resistivity of silicon by the spreading resistance method.
Solid-State Electronics **14**, 247-255, 1971 (No. 3). *E*

P. J. Severin: Measurement of the resistivity and thickness of a heterotype epitaxially grown silicon layer with the spreading-resistance method.
Philips Res. Repts. **26**, 359-372, 1971 (No. 5). *E*

J. G. Siekman: Electron beam drilling of curved holes into solids.
Electron and ion beam science and technology, Proc. 2nd Int. Conf., New York 1966, Vol. 1, pp. 155-161; 1969. *E*

J. G. Siekman: Boren met de elektronenbundel.
Ned. T. Natuurk. **37**, 21-25, 1971 (No. 2). *E*

M. Sintzoff: Modèles et déductions pour langages algorithmiques.
Mitt. Ges. Math. Datenverarb. Bonn **8**, 47-49, 1970. *B*

R. Spitalnik: Analytic approach to the L.S.A. relaxation mode.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 20.13-20.17. *L*

R. P. van Stapele, J. S. van Wieringen & P. F. Bongers: Strong anisotropy in the cubic ferrimagnet $FeCr_2S_4$.
J. Physique **32**, C1/53-54, 1971 (Colloque No. 1, Vol. I). *E*

A. M. Stark & B. Singer (Philips Laboratories Briarcliff Manor, N.Y., U.S.A.): Beam discharge lag in the silicon diode array camera tube.
1971 IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Digest tech. Papers, pp. 136-137. *M*

J. M. Stevels: Le verre dans l'électronique.
Silicates industr. **36**, 37-44, 1971 (No. 2). *E*

P. J. Strijkert, R. Loppes & J. S. Sussenbach: Arginine metabolism in Chlamydomonas reinhardi. Regulation of uptake and breakdown.
FEBS Letters **14**, 329-332, 1971 (No. 5). *E*

F. L. H. M. Stumpers: International co-operation in the suppression of radio interference — the work of C.I.S.P.R.
Proc. I.R.E.E. Australia **32**, 51-55, 1971 (No. 2). *E*

J. P. Thiran & Ph. van Bastelaer: An accuracy study of filter synthesis methods.
IEEE Trans. **CT-18**, 203-205, 1971 (No. 1). *B*

R. J. Tree, M. J. Josh & C. T. Foxon: On a failure mechanism in indium phosphide microwave oscillators.
Solid-State Electronics **14**, 519-520, 1971 (No. 6). *M*

C. H. F. Velzel: Influence of non-linear recording on image formation in holography.
Optics Comm. **3**, 133-136, 1971 (No. 3). *E*

J. F. Verwey: Avalanche-injected current in MNOS structures.
Philips Res. Repts. **26**, 382-390, 1971 (No. 5). *E*

J. J. Vrakking & F. Meyer: Auger electron spectroscopy made quantitative by ellipsometric calibration.
Appl. Phys. Letters **18**, 226-228, 1971 (No. 6). *E*

Q. H. F. Vrehen: Spectral distribution of the stimulated emission of a rhodamine B dye laser.
Optics Comm. **3**, 144-146, 1971 (No. 3). *E*

Q. H. F. Vrehen & A. Broese van Groenou: Ferromagnetic relaxation in porous polycrystalline ferrites.
J. Physique **32**, C1/156-158, 1971 (Colloque No. 1, Vol. I). *E*

J. G. Wade & D. W. Parker: Stability of a wideband gyrator circuit.
Electronics Letters **7**, 224-225, 1971 (No. 9). *M*

W. L. Wanmaker & D. Radielovic (Philips Lighting Division, Eindhoven): De bereiding van fosforen.
Klei en Keramiek **21**, 146-153, 1971.

W. L. Wanmaker, J. G. Verriet & J. W. ter Vrugt (Philips Lighting Division, Eindhoven): Luminescence of phosphors based on the host lattice $ABGe_2O_6$ (A, B = Ca, Sr, Ba).
J. Solid State Chem. **3**, 194-196, 1971 (No. 2).

W. L. Wanmaker & J. W. ter Vrugt (Philips Lighting Division, Eindhoven): New phosphors for lamps.
Lighting Res. Technol. **3**, 147-151, 1971 (No. 2).

W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt & J. G. Verlijsdonk (Philips Lighting Division, Eindhoven): Synthesis of new compounds with apatite structure.
Philips Res. Repts. **26**, 373-381, 1971 (No. 5).

M. W. M. Wanninkhof & P. Zuidema (Philips Electronic Components and Materials Division (Elcoma), Eindhoven): Some experimental aspects concerning the thermogravimetric study of barium oxide condensation.
J. Physics E **4**, 321-323, 1971 (No. 4).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

K. Weiss: Beweglichkeit von Elektronen und scheinbare Doppelschichtkapazität in AgBr.
Electrochim. Acta **16**, 201-221, 1971 (No. 2). *E*

K. Weiss: Überführungswärme und Überführungsvolumen von fehlgeordneten Atomen in einem anisothermen, elastisch verformten Kristall.
Z. phys. Chemie Neue Folge **74**, 81-92, 1971 (No. 3-6). *E*

K. Weiss: Zur Diffusion von Störstellen in den Gradienten des chemischen Potentials und der elastischen Spannung.
Z. angew. Physik **31**, 165-169, 1971 (No. 3). *E*

C. J. Wellekens: Generalisation of Vlach's method for the numerical inversion of the Laplace transform.
Electronics Letters **6**, 742-744, 1970 (No. 23). *B*

G. F. Weston: Glow discharge matrix displays.
Proc. Electro-Optics '71 Int. Conf., Brighton 1971, pp. 547-553. *M*

P. A. C. Whiffin & J. C. Brice: The suppression of thermal oscillations in Czochralski growth.
J. Crystal Growth **10**, 91-96, 1971 (No. 1). *M*

S. Wittekoek & G. Rinzema: The magneto-optic Kerr effect and Faraday rotation of $CdCr_2S_4$ for radiation between 0.1 and 4 eV.
Phys. Stat. sol. (b) **44**, 849-860, 1971 (No. 2). *E*

J. Wolter: Acoustoelectric amplification of Rayleigh waves in presence of a d.c. transverse magnetic field.
Physics Letters **34A**, 87-88, 1971 (No. 2). *E*

H. Zijlstra: Hysteresis measurements on RCo_5 microparticles.
J. Physique **32**, C1/1039-1040, 1971 (Colloque No. 1, Vol. II). *E*

H. Zijlstra: Critical fields determining magnetic coercivity in microparticles of $SmCo_5$ and $LaCo_5$.
J. appl. Phys. **42**, 1510-1515, 1971 (No. 4). *E*

Inhoud van Philips Telecommunication Review **30**, No. 1, 1971:

H. da Silva, E. Goldstern & J. A. Kok: Simplex TOR STB 75 (pp. 1-14).
W. Hermes & A. Potuit: Level regulation, a decisive feature of coaxial line equipment (pp. 15-28).
L. R. Bourgonjon: Progress in telemetry applications in the ELDO launcher programme (pp. 29-35).
W. J. A. Prentice: The DS 714 as a message switcher for the overseas telegraph traffic in the United Kingdom (pp. 38-41).

Inhoud van Electronic Applications **30**, No. 4, 1970:

M. J. Köppen: Three-stage 15 W power amplifier for the 470 MHz communication band (pp. 121-130).
E. B. G. Nijhof: Speed control of d.c. shunt motors (pp. 131-144).
D. R. Armstrong: TTL interfacing with GRL111 and GRL101 (pp. 145-154).
J. M. Bakker: Alphanumeric display using a MOS starburst character generator (pp. 156-161).

Inhoud van Mullard Technical Communications **12**, No. 112, 1971:

P. G. Boulton & D. Skelton: Transistor line timebase for 110° monochrome receivers (pp. 38-43).
P. G. Boulton, M. C. Gander & D. Gent: Transistor 90° colour line deflection and e.h.t. circuit (pp. 44-50).
H. F. Dittrich: Welding press coupling to a half-wave generator (pp. 51-57).
D. E. Nightingale: Induction heater operating at 2 MHz using magnetically beamed triode YD1352S (pp. 58-61).
P. J. Hart: High-power broadband linear amplifiers using transistors, type 810BLY/A (pp. 62-68).

Inhoud van Valvo Berichte **16**, No. 5, 1971:

J. Wölber: Aktive und semiaktive Modulation zur Korrektur der Ost-West-Verzeichnung von Farbfernsehbildern (pp. 127-134).
A. Petersen: Permanentmagnete zum Betätigen von Schutzgaskontakten (pp. 135-144).
W. Aschermann: Der Einsatz von monolithischen integrierten Schaltungen im Empfangsteil von Rundfunk- und Fernsehgeräten (pp. 145-158).

Jaargang 32, 1971, no. 5 blz. 117-148 Verschenen 14 maart 1972

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!